

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**INCLUSÃO DE UM TERMO DE DISPERSÃO NO MODELO
F-SAC**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GUILHERME BRAGANHOLO FLÔRES

**PORTO ALEGRE, RS
2016**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

INCLUSÃO DE UM TERMO DE DISPERSÃO NO MODELO F-SAC

GUILHERME BRAGANHOLO FLÔRES

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:
Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Coorientador:
Prof. Paula Bettio Staudt, D.Sc.

PORTO ALEGRE, RS
2016

Flôres, Guilherme B.

Inclusão de um termo de dispersão no modelo
F-SAC / Guilherme Braganholo Flôres. -- 2016.
124 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2016.

1.Coefficiente de Atividade. 2.F-SAC. 3.Dispersão.
4.Entalpia de vaporização. 5.IDAC. 6.VLE. I. Soares,
Rafael de P., orient. II. Staudt, Paula B.,
coorient. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Inclusão de um termo de dispersão no modelo F-SAC*, elaborada por Guilherme Braganholo Flôres como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:



Prof. Paulo Augusto Netz, D.Sc.



Prof. Pedro Rafael Bolognese Fernandes, D.Sc.



Prof. Evandro Steffani, D.Sc.

Não existe ciência aplicada sem que haja a ciência de base!

Agradecimentos

Felizmente mais uma etapa se encerra, fico contente de não ter feito esta jornada sozinho. Portanto, quero agradecer principalmente a minha família, tanto os meus pais que estão em Santa Rosa quanto o meu irmão aqui em Porto Alegre, que sempre estiveram presente;

Aos professores Rafael de Pelegrini Soares e Paula Bettio Staudt pela paciência, dedicação e todo conhecimento compartilhado para que a realização deste trabalho;

Aos colegas e amigos do LVPP e do DEQUI, de muitos cafés, desafios, conquistas, diversões, comemorações e bons momentos.

Resumo

O modelo F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*), recentemente introduzido, combina a ideia de contribuição de grupos com a teoria de superfícies de contato COSMO-RS. Este modelo tem uma dependência reduzida dos parâmetros de interação binária quando comparado com as variantes do modelo UNIFAC e precisão melhorada quando comparada com modelos baseados em COSMO. No presente trabalho uma modificação na formulação do modelo F-SAC é proposta para a inclusão de interações dispersivas. Para testar esta modificação, foram considerados os dados experimentais de alcanos, ciclo-alcanos, alcenos, aromáticos e perfluorocarbonetos. O modelo proposto foi capaz de correlacionar entalpias de vaporização de substâncias puras, não consideradas em versões anteriores do modelo. Uma vez que a capacidade calorífica de líquidos está intimamente relacionada com a entalpia de vaporização, o modelo também pode prever a capacidade calorífica de substâncias puras. Em relação ao coeficiente de atividade em diluição infinita e dados de equilíbrio líquido-vapor, o modelo modificado manteve o bom desempenho do modelo original, também semelhante a outros modelos similares, como variantes do modelo UNIFAC. Além disso, o modelo modificado pode agora calcular valores consistentes para a entalpia e entropia de excesso para sistemas onde as interações são principalmente dispersivas. Para estes sistemas, a maioria dos modelos de coeficiente de atividade prevê entalpia de excesso zero, contrabalançando valores de energia de Gibbs de excesso confiáveis com entropias de excesso distorcidas.

Palavras-chave: 1.Coefficiente de Atividade. 2.F-SAC. 3.Dispersão. 4.Entalpia de vaporização. 5.IDAC. 6.VLE.

Abstract

The recently introduced F-SAC (Functional-Segment Activity Coefficient) model combines the group contribution idea with a COSMO-RS surface contacting theory. This model has a reduced dependency on binary interaction parameters when compared to classical UNIFAC type models and improved accuracy when compared with COSMO based models. In the present work a modified F-SAC formulation is proposed for including dispersive interactions. For testing the modification, experimental data of alkanes, cycloalkanes, alkenes aromatics and perfluorocarbons were considered. The proposed model was able to correlate pure compound enthalpies of vaporization, not considered in previous versions of the model. Since the heat capacity of liquids is closely related to the enthalpies of vaporization, the model also can predict pure compound heat capacity of liquids. Regarding mixture infinite dilution activity coefficient and vapor-liquid equilibrium data, the modified model maintained the good performance of the original model, also similar to other competing models such as UNIFAC variants. Additionally, the modified model now can compute consistent values for the excess enthalpy and entropy for systems where the interactions are mainly dispersive. For these systems, most activity coefficient models predict zero excess enthalpies, counterbalancing that with distorted excess entropies.

Key-words: 1.Activity Coefficient. 2.F-SAC. 3.Dispersion. 4.Enthalpy of vaporization. 5.IDAC. 6.VLE.

Sumário

| | |
|---|-------------|
| Lista de Figuras | xv |
| Lista de Tabelas | xvii |
| Lista de Símbolos | xxii |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Motivação e Objetivos | 1 |
| 1.2 Estrutura do Trabalho | 4 |
| 2 Revisão Bibliográfica | 5 |
| 2.1 Relações clássicas e definições | 5 |
| 2.1.1 Critérios básicos para Equilíbrio de fases | 5 |
| 2.1.2 Coeficiente de Fugacidade | 7 |
| 2.1.3 Coeficiente de Atividade | 8 |
| 2.2 Modelos Termodinâmicos | 9 |
| 2.2.1 Equações de Estados (EoS - <i>Equation of State</i>) | 9 |
| 2.2.2 Regras de Mistura | 13 |
| 2.2.3 Modelos de atividade | 16 |
| 2.3 Forças intermoleculares | 20 |
| 2.3.1 Forças de Dispersão | 21 |
| 2.4 F-SAC (<i>Functional-Segment Activity Coefficient</i>) | 25 |
| 2.4.1 Contribuição de grupos | 26 |
| 2.4.2 Teoria de superfícies de contato | 28 |
| 2.4.3 Equacionamento do modelo F-SAC | 31 |
| 3 O modelo F-SAC+Disp | 35 |
| 3.1 F-SAC+Disp: Inclusão de um termo dispersivo no modelo F-SAC | 36 |
| 3.2 Cálculo de Δh^{vap} para componentes puros | 38 |
| 3.2.1 Cálculo de C_P de líquidos puros | 40 |
| 3.3 Estimação de parâmetros | 41 |
| 3.4 Cálculo de VLE para misturas binárias | 44 |
| 4 Resultados e Discussão | 47 |
| 4.1 Resultados de IDAC | 50 |
| 4.2 Resultados de Δh^{vap} | 57 |
| 4.2.1 Predições de C_P^l | 59 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.2.2 | Predições de h^E | 61 |
| 4.3 | Predições de VLE | 63 |
| 4.3.1 | Sistemas em baixa pressão | 64 |
| 4.3.2 | Sistemas em alta pressão | 65 |
| 5 | Conclusões | 67 |
| 5.1 | Conclusões | 67 |
| 5.2 | Trabalhos Futuros | 69 |
| 5.3 | Principais Publicações | 70 |
| | Referências Bibliográficas | 71 |
| A | Dados experimentais | 79 |

Lista de Figuras

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 2.1 | Diagrama Pv para uma substância real genérica incluindo apenas as regiões de líquido e vapor. São mostradas quatro isotermas: duas subcríticas ($T < T_c$), a isoterma crítica ($T = T_c$) e supercrítica ($T > T_c$). Adaptado de Koretsky (2012) | 11 |
| Figura 2.2 | Diagrama de equilíbrio $P - xy$ da mistura de de propano (1) e n -butano (2) calculados com as EoSs PR e vdW utilizando a regra de mistura vdW. | 11 |
| Figura 2.3 | Representação esquemática do efeito de anisotropia em misturas de alcanos com diferentes tamanhos. Adaptado de Kato et al. (2007) | 25 |
| Figura 2.4 | Representação da molécula de 2,2,4-trimetilpentano. | 27 |
| Figura 2.5 | Tabela de parâmetros atual do modelo UNIFAC(Do). Fonte da imagem: http://www.ddbst.com/unifac-consortium.html | 28 |
| Figura 2.6 | Superfície de contato para as moléculas de perfluorohexano e n -hexano obtidos utilizando o pacote COSab-GAMESS (GREGERSON; BALDRIDGE, 2003) com o método BP86 e a função de base KTZVP, imagem renderizada pelo pacote JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010). | 29 |
| Figura 2.7 | Perfil- σ das moléculas de perfluorohexano e n -hexano obtidos utilizando o pacote COSab-GAMESS (GREGERSON; BALDRIDGE, 2003) com o método BP86 e a função de base KTZVP. | 29 |
| Figura 2.8 | Perfil- σ das moléculas de perfluorohexano e n -hexano obtidos utilizando o modelo F-SAC (este trabalho). | 31 |
| Figura 3.1 | Caminho termodinâmico utilizado para o cálculo da entalpia de vaporização dos componentes puros com o modelo F-SAC+Disp. | 38 |
| Figura 3.2 | Diferença entre RT e $P\Delta v$ em diversas temperaturas para substâncias atérmicas. | 39 |
| Figura 3.3 | Representação esquemática do comportamento de h versus T para uma substância real. | 41 |
| Figura 3.4 | Tela inicial do F-SAC <i>Optimizer</i> | 43 |
| Figura 3.5 | Fluxograma para o cálculo do equilíbrio líquido vapor e desvios da pressão e composição do vapor de sistemas em baixas pressões. | 45 |
| Figura 3.6 | Fluxograma para o cálculo do equilíbrio líquido vapor de sistemas em altas pressões mantendo constante x_i e T | 46 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 4.1 | Logaritmo natural do IDAC experimental <i>versus</i> o logaritmo natural do IDAC calculado para misturas atérmicas de alcanos lineares e ramificados. | 53 |
| Figura 4.2 | Logaritmo natural do IDAC experimental <i>versus</i> o logaritmo natural do IDAC calculado para misturas de perfluorocarbonos + alcanos lineares e ramificados. | 54 |
| Figura 4.3 | Logaritmo natural do IDAC experimental <i>versus</i> o logaritmo natural do IDAC calculado para misturas de hidrocarbonetos e aromáticos. | 55 |
| Figura 4.4 | Logaritmo natural do IDAC experimental <i>versus</i> o logaritmo natural do IDAC calculado para misturas de hidrocarbonetos e alcenos e ciclo-alcanos. | 56 |
| Figura 4.5 | Entalpia de vaporização experimental de componentes puros <i>versus</i> o valor calculado pelo modelo para diversas substâncias. | 58 |
| Figura 4.6 | Entalpia de vaporização experimental de componentes puros <i>versus</i> o valor calculado pelo modelo COSMO-SAC para substâncias atérmicas. | 59 |
| Figura 4.7 | Capacidade calorífica da fase líquida (C_P^l) experimental de componentes puros <i>versus</i> o valor calculado pelo modelo F-SAC+Disp para diversos componentes. | 60 |
| Figura 4.8 | Energias de excesso para a mistura de <i>n</i> -hexano (1) e <i>n</i> -dodecano (2) à 298 K para os modelos F-SAC+Disp e UNIFAC, dados experimentais de Ott et al. (1981). | 62 |
| Figura 4.9 | Energias de excesso para a mistura de <i>n</i> -hexano (1) e <i>n</i> -undecano (2) à 298 K para os modelos F-SAC+Disp e UNIFAC, dados experimentais de Marsh et al. (1980). | 62 |
| Figura 4.10 | Pressão de bolha experimental de sistemas <i>vs.</i> calculado pelos modelos: (a) F-SAC+Disp combinado com a lei de Raoult modificada em baixas pressões; (b) (SRK-MC)-SCMR(F-SAC+Disp) em altas pressões. | 63 |
| Figura 4.11 | Diagrama de equilíbrio líquido-vapor de misturas de hidrocarbonetos em baixa pressão utilizando os modelos F-SAC+Disp e UNIFAC (Do) via Lei de Raoult Modificada. Dados experimentais de Cheric.org (2016), Gaube (1996), Dunlap et al. (1959). | 64 |
| Figura 4.12 | Diagrama de equilíbrio líquido-vapor de misturas de hidrocarbonetos em alta pressão utilizando os modelos (SRK-MC)-SCMR(F-SAC+Disp) e UNIFAC (PSRK). Dados experimentais de Cheric.org (2016), Reamer e Sage (1964), Reamer e Sage (1966). | 65 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 2.1 | Parâmetros aplicáveis na Equação 2.27 para as principais equações de estado cúbicas. | 13 |
| Tabela 2.2 | Parâmetros aplicáveis nas Equações 2.43 e 2.45. | 19 |
| Tabela 4.1 | Resumo dos dados experimentais utilizados neste trabalho para a estimação de parâmetros do modelo F-SAC+Disp. | 47 |
| Tabela 4.2 | Parâmetros do modelo F-SAC+Disp estimados neste trabalho. Parâmetros de volume e área R_k e Q_k foram obtidos diretamente de cálculos COSMO. | 48 |
| Tabela 4.3 | Número total de pontos (NP), R^2 e desvios médios obtidos neste trabalho para os modelos F-SAC+Disp, F-SAC-1, F-SAC-2, UNIFAC (Do) e UNIFAC (PSRK). | 50 |
| Tabela 4.4 | Resumo dos AAD_{γ_∞} para os sistemas estudados. | 51 |
| Tabela 4.5 | Resumo dos valores de R^2 e $AARD$ para os sistemas apresentados nas Figuras 4.5 e 4.7. | 61 |
| Tabela 4.6 | Desvios com relação aos dados experimentais de VLE para as misturas apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12. | 66 |
| Tabela A.1 | Dados experimentais e valores calculados de IDAC utilizados durante a estimação dos parâmetros | 80 |
| Tabela A.2 | Δh^{vap} data for pure organic compounds in kJ/mol. Experimental data from (CHICKOS, 2003) | 95 |
| Tabela A.3 | Dados de equilíbrio líquido-vapor utilizados na verificação dos parâmetros do modelo F-SAC+Disp | 98 |

Lista de Símbolos

| | | |
|------------------|--|-----------------------------------|
| Δh^{vap} | Entalpia de vaporização | J/mol |
| \hat{f}_i | Fugacidade da espécie i em uma mistura | Pa |
| \bar{G}_i^E | Energia de Gibbs parcial molar de excesso do componente i | J/mol |
| \bar{G}_i | Energia de Gibbs parcial molar da espécie i | J/mol |
| \bar{V}_i | Volume parcial molar do componente i | m ³ /mol |
| a | Termo atrativo da EoS de vdW | Jm ³ /mol ² |
| a_i | Atividade para um componente i | – |
| b | Co-volume da EoS de vdW | m ³ /mol |
| C_P | Capacidade térmica | J/molK |
| E^{HB} | Parâmetro empírico de interação binária entre os grupos m e n | kJ/mol |
| F_i | Fração da área superficial da molécula i | – |
| f_i | Fugacidade da espécie i pura | Pa |
| g | Energia de Gibbs | J/mol |
| G_γ^E | Energia de Gibbs em excesso calculada pelo modelo de atividade | J |
| G_ϕ^E | Energia de Gibbs em excesso calculada pelo modelo depois de acoplado à EoS | J |
| g_∞^E | Energia de Gibbs em excesso em pressão infinita | J/mol |
| h | Entalpia | J/mol |
| k_{ij} | Parâmetro de interação binária da regra de mistura de vdW | – |
| n^T | Número total de mols | mol |
| n_i | Número de mols da espécie i | mol |

| | | |
|--------------------|---|-------------------------|
| P | Pressão | Pa |
| p | Fator exponencial | — |
| $p(\sigma)$ | Perfil σ de um conjunto de moléculas | — |
| P_c | Pressão crítica | Pa |
| $p_i(\sigma)$ | Perfil σ da molécula i | — |
| $p_k(\sigma)$ | Perfil σ do grupo funcional k | — |
| P_r | Pressão reduzida | — |
| P_i^{sat} | Pressão de saturação da espécie i | Pa |
| q | Parâmetro universal de normalização da área | 50 \AA^2 |
| q_i | Área superficial total da molécula i | \AA^2 |
| Q_k | Área superficial do subgrupo k | \AA^2 |
| Q_k^+ | Área absoluta do grupo funcional k com carga positiva | \AA^2 |
| Q_k^- | Área absoluta do grupo funcional k com carga negativa | \AA^2 |
| Q_k^0 | Área neutra absoluta do grupo funcional k | \AA^2 |
| R | Constante dos gases | $8,314 \text{ J/mol/K}$ |
| r_i | Volume total da molécula i | \AA^3 |
| R_k | Volume do subgrupo k | \AA^3 |
| T | Temperatura absoluta | K |
| T_c | Temperatura crítica | K |
| T_r | Temperatura reduzida | — |
| V | Volume total | m^3 |
| v | Volume molar | m^3/mol |
| v_c | Volume molar crítico | m^3/mol |
| V_i, V_i' | Fração volumétrica da molécula i | — |
| x_i | Fração molar da espécie i na fase líquida | — |
| y_i | Fração molar da espécie i na fase vapor | — |

Letras Gregas

| | | |
|---------------------------|---|---|
| α' | Constante de desajuste de carga | $35\,750\text{ kJ \AA}^4/\text{mol } e^2$ |
| $\beta_{m,n}^{\text{HB}}$ | Parâmetro empírico de interação binária entre os grupos m e n | K^{-1} |
| β_k | Parâmetro empírico para o grupo k | K^{-1} |
| γ_i | Coeficiente de atividade do componente i na mistura | — |
| $\hat{\phi}_i$ | Coeficiente de fugacidade da espécie i em uma mistura | — |
| μ_i | Potencial químico da espécie i | J/mol |
| $\nu_k^{(i)}$ | Número de vezes que o subgrupo k aparece na molécula i | — |
| σ | Densidade de carga efetiva da superfície | e/nm^2 |
| σ_k^+ | Densidade de carga do segmento positivo do grupo funcional k | e/nm^2 |
| σ_k^- | Densidade de carga do segmento negativo do grupo funcional k | e/nm^2 |

Sobrescritos

| | |
|----------|----------------------------------|
| o | Referência |
| ∞ | Diluição infinita |
| az | Azeotropia |
| calc | Calculado |
| comb | Contribuição combinatorial |
| E | Propriedade em excesso |
| exp | Experimental |
| GI | Propriedade de um gás ideal |
| ID | Propriedade de uma solução ideal |
| M | Propriedade de mistura |
| res | Contribuição residual |

Siglas

| | |
|-----|--|
| AAD | Desvios médio absoluto (<i>Absolute Average Deviation</i>) |
|-----|--|

| | |
|-----------|--|
| AARD | Desvios médio relativo absoluto (<i>Absolute Average Relative Deviation</i>) |
| COSMO | <i>COnductor-like Screening MOdel</i> |
| COSMO-RS | <i>COnductor-like Screening MOdel for Realistic Solvation</i> |
| COSMO-SAC | <i>COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient</i> |
| F-SAC | <i>Functional-Segment Activity Coefficient</i> |
| FO | Função objetivo |
| IDAC | Coeficiente de atividade à diluição infinita (<i>Infinite Dilution Activity Coefficient</i>) |
| LLE | Equilíbrio líquido-líquido (<i>Liquid-Liquid Equilibria</i>) |
| NP | Número de pontos experimentais |
| UNIFAC | <i>UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients</i> |
| VLE | Equilíbrio líquido-vapor (<i>Vapor-Liquid Equilibria</i>) |

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Objetivos

Durante o processo de projeto ou otimização de uma indústria química, alguns cálculos são essenciais, como por exemplo balanços de massa e energia. Para que seja possível a execução destes cálculos, depende-se muitas vezes de propriedades de componentes puros como entalpia de vaporização (Δh^{vap}) e capacidade calorífica de líquidos (C_p^l) nos balanços de energia.

Quando se trata de balanço de massa temos, em muitos casos, sistemas em equilíbrio de fases, sejam essas vapor, líquida ou sólida. Portanto, informação sobre a distribuição das espécies químicas no equilíbrio de fases, ou seja, quanto da espécie A está presente na fase α e quanto está presente na fase β , é de suma importância. Estas informações são conhecidas como dados de equilíbrio termodinâmico e podem ser obtidas por via experimental. Entretanto é muito conveniente e importante que seja possível obtê-las como resultado de predição de modelos, por questões de tempo e custo envolvido (HSIEH et al., 2014; GRENSEMANN; GMEHLING, 2005).

Para o caso do equilíbrio líquido–vapor em baixas pressões, geralmente é utilizada a Lei de Raoult modificada, em que é possível calcular o equilíbrio de fases através do coeficiente de atividade das espécies em fase líquida (γ_i). Esta quantidade representa a não idealidade de uma substância em mistura em uma dada temperatura para uma composição específica no líquido ou seja, a interação que a molécula A apresenta quando em contato com a molécula B .

Os primeiros modelos de γ_i surgiram de correlações empíricas ajustadas com base em dados experimentais de cada par de substâncias. Entre estes modelos podemos citar Margules, Wilson (WILSON, 1964b), NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975).

Com o surgimento da teoria de contribuição de grupos, foi possível uma nova classe de modelos capazes de calcular tanto propriedades de componentes puros quanto propriedades de mistura. Para os componentes puros, podemos citar como exemplo o cálculo de: densidade de líquidos, capacidade calorífica e propriedades críticas (FREDENSLUND et al., 1975; KEHIAIAN, 1983). Para misturas, temos disponíveis, por exemplo, os modelos de γ_i ou também conhecidos como modelos de Gibbs em excesso (g^E) tais como: UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1975), ASOG (KOJIMA e TOCHIGI, 1979 apud KEHIAIAN, 1983, MCDONALD; FLOUDAS, 1995) NRTL-SAC (CHEM e SONG, 2004 apud CHEN; PARK, 2008) entre outros. Nesta classe de modelos, os parâmetros passam a não depender mais das moléculas em si, mas sim dos grupos que as formam. Entretanto, estes modelos continuam dependendo de parâmetros binários, que são ajustados utilizando dados experimentais para cada par de grupos, o que gera uma tabela de parâmetros com enormes proporções.

Com os avanços na tecnologia de processamento de dados e recursos computacionais modelos de γ_i mais elaborados do ponto de vista matemático e com melhor embasamento teórico se surgiram como alternativa. Dentre estes novos modelos podem ser citados os modelos baseados na tecnologia COSMO (*Conductor-like Screening MOdel*) (KLAMT; SCHUURMANN, 1993) que fazem uso de rotinas de química molecular (química quântica) para o cálculo da carga aparente superficial das espécies. Pode-se citar o modelo COSMO-RS (KLAMT, 1995), COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002) e COSMO-SAC-Dsp (HSIEH et al., 2014). Nestes modelos, apenas um pequeno conjunto de parâmetros universais são ajustados, então é possível dizer que eles dependem apenas do cálculo COSMO de cada molécula pura. Infelizmente, para fins de engenharia, estes modelos ainda não apresentam a acuracidade necessária.

Pensando nisso, Soares e Gerber (2013) desenvolveram o modelo F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*), onde são combinadas as teorias de contribuição de grupos e cálculos de química quântica para o cálculo de γ_i . Neste modelo, as moléculas são divididas em grupos, de forma similar ao modelo UNIFAC, entretanto o cálculo de interação entre os grupos é efetuado utilizando a termodinâmica estatística em conjunto com cálculos da superfície de contato dos grupos. Os parâmetros de cada grupo são independentes e ajustados com dados experimentais, a interação entre eles passa a não depender mais de parâmetros binários. Posteriormente, Soares et al. (2013) estenderam o modelo para misturas com associação na forma de ligação de hidrogênio, adicionando um parâmetro binário, apenas para estas misturas. Em sequência, o modelo também foi estudado por Possani et al. (2014) para verificar o seu desempenho em equilíbrio líquido-líquido, onde foram obtidos excelentes resultados.

Entre as interações que ocorrem dentro de misturas, a dispersão é uma das mais importantes em misturas de hidrocarbonetos, principalmente os alcanos. A interação de dispersão é na maioria das vezes de atração intermolecular e ocorre na fase condensada, causada por uma polaridade temporária e espontânea em cada uma das moléculas, e estas polarizam suas vizinhanças. O efeito resultante da interação de dispersão é uma atração de pouca intensidade e curto alcance (comparado com as outras interações moleculares como dipolo permanente e ligações de hidrogênio) e são predominantes em líquidos apolares. Apesar de sua importância para o cálculo de propriedades térmicas de hidrocarbonetos apolares, tanto para misturas quanto para substâncias puras (STAVERMAN, 1937), estas interações são frequentemente desconsideradas nos cálculos γ_i .

Assim, o objetivo deste trabalho é representar as interações de dispersão através da adição de mais um termo ao modelo F-SAC. Com este tipo de interação o modelo passa a ser capaz de estimar propriedades tais como Δh^{vap} de substâncias puras. Em decorrência da possibilidade de calcular Δh^{vap} , também foi implementado o cálculo de C_p^l para substâncias puras.

Uma vez que foi adicionado um termo a mais no cálculo da interação, foi preciso um reajuste aos parâmetros do modelo. A calibração dos parâmetros foi executada em linguagem computacional JAVA, assim como as interfaces gráficas. O otimizador utili-

zado é baseado no método Nelder-Mead, do tipo poliedros flexíveis. Foram utilizados dados de coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC) e Δh^{vap} para a estimação dos parâmetros.

1.2 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira:

Neste capítulo (Capítulo 1) introduziu-se a motivação, a relevância e objetivos do presente trabalho.

No Capítulo 2 serão retomados alguns conceitos básicos de coeficiente de atividade da termodinâmica clássica, úteis ao desenvolvimento do trabalho. Além disso será apresentada uma revisão sobre alguns modelos preditivos de coeficiente de atividade mais conhecidos e suas respectivas modificações, destacando-se as vantagens e desvantagens de cada metodologia.

O equacionamento proposto (modificação do modelo F-SAC) será apresentado no Capítulo 3, além da escolha da função objetivo adequada.

No Capítulo 4 serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos. Por fim, o trabalho será sumarizado no Capítulo 5 junto com as principais conclusões e trabalhos futuros a serem desenvolvidos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Relações clássicas e definições

2.1.1 Critérios básicos para Equilíbrio de fases

Como se sabe, para que haja equilíbrio entre as fases α e β em qualquer tipo de sistema devemos considerar que não existe nenhum gradiente de pressão ou temperatura entre as mesmas:

$$T^\alpha = T^\beta \quad (2.1)$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad (2.2)$$

porém, combinando apenas os critérios de equilíbrio térmico e mecânico para as fases α e β não é possível saber *a priori* se a mistura está em equilíbrio termodinâmico. Os dois primeiros critérios, pressão e temperatura, são óbvios e fáceis de se formular pois envolvem propriedades mensuráveis. Por exemplo, para verificar que essas condições representam critérios para o equilíbrio, basta imaginar o seguinte caso: “O que acontece caso $T^\alpha > T^\beta$?” Sabe-se que a energia fluirá na forma de calor da fase α para a fase β até que as temperaturas se igualem.

Infelizmente, a força motriz para a transferência da espécie i de uma fase para outra não é tão facilmente visualizável, isso por não se tratar de uma propriedade mensurável como temperatura, pressão ou composição, por exemplo. Para resolver este problema, pode-se fazer uso da combinação da primeira e da segunda Leis da Termodinâmica, utilizando a energia de Gibbs, e sabendo que o equilíbrio de fases se

encontra no mínimo desta medida de energia. Partindo da definição da energia de Gibbs temos:

$$g \equiv h - Ts \quad (2.3)$$

onde g é a energia de Gibbs do sistema por mol, assim como h e s são respectivamente entalpia e entropia na forma intensiva. Lembrando que, quando temperatura e pressão são fixados, g deve assumir um valor mínimo para que ocorra o equilíbrio, e temos que:

$$(dg)_{T,P} = 0 \quad (2.4)$$

Escrevendo a variação diferencial da energia de Gibbs total como a soma da variação diferencial de cada fase temos:

$$dg = 0 = dg^\alpha + dg^\beta \quad (2.5)$$

Sabendo que a energia de Gibbs, assim como todas as outras propriedades termodinâmicas, pode ser escrita na sua forma extensiva como função de temperatura, pressão e número de mols de cada componente do sistema (n_i):

$$G = G(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_m) \quad (2.6)$$

podemos escrever a variação da energia de Gibbs da seguinte forma:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.7)$$

e fazendo uso da definição de propriedade parcial molar, que é a derivada da propriedade, neste caso G , com relação ao número de mols de cada substância:

$$\bar{G}_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.8)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^m \bar{G}_i dn_i \quad (2.9)$$

A partir das relações de Maxwell:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad (2.10a)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} \quad (2.10b)$$

e aplicando as Equações 2.9 e 2.10 na Equação 2.5, temos:

$$0 = \left[-SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \bar{G}_i dn_i \right]^\alpha + \left[-SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \bar{G}_i dn_i \right]^\beta \quad (2.11)$$

que, com os critérios de equilíbrio térmico e mecânico se reduz a:

$$0 = \left[\sum_{i=1}^m \bar{G}_i dn_i \right]^\alpha + \left[\sum_{i=1}^m \bar{G}_i dn_i \right]^\beta \quad (2.12)$$

No caso, a energia de Gibbs parcial molar é uma propriedade muito importante para a Termodinâmica, conhecida também como potencial químico:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.13)$$

Finalmente, para um sistema fechado, onde a taxa líquida de transferência de massa de cada componente i da fase α é a mesma da fase β , ou seja:

$$[dn_i]^\alpha = -[dn_i]^\beta \quad (2.14)$$

chegamos ao critério de equilíbrio químico dado pela igualdade de potencial químico entre as fases para cada componente:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.15)$$

Desta maneira, duas fases quaisquer α e β estão em equilíbrio termodinâmico se forem observados os equilíbrios térmico, mecânico e químico:

$$T^\alpha = T^\beta \quad (2.1)$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad (2.2)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.15)$$

2.1.2 Coeficiente de Fugacidade

Lewis (1901) propôs uma nova propriedade termodinâmica, a fugacidade do componente i na mistura, \hat{f}_i , definida para o gás ideal como:

$$\hat{f}_i^{\text{GI}} = Py_i \quad (2.16)$$

onde y_i é a fração molar do componente i na fase vapor, fazendo com que a fugacidade de um componente na fase vapor seja a pressão parcial do mesmo.

Para a representação da não idealidade de uma mistura, pode-se utilizar o gás ideal como referência e definir o coeficiente de fugacidade como:

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{GI}}} = \frac{\hat{f}_i}{Py_i} \quad (2.17)$$

onde \hat{f}_i é a fugacidade do componente i na mistura.

Assim, coeficiente de fugacidade de uma substância i em uma mistura representa uma grandeza adimensional, que compara a fugacidade do componente i em um sistema real com a fugacidade que o componente i exerceria caso o sistema fosse considerado um gás ideal.

2.1.3 Coeficiente de Atividade

Partindo do mesmo raciocínio utilizado para definir $\hat{\phi}_i$, porém tomando como referência a solução ideal:

$$\hat{f}_i^{\text{Id}} = x_i f_i \approx x_i P_i^{\text{sat}} \quad (2.18)$$

onde f_i representa a fugacidade da espécie i pura.

Assim, é possível obter a definição do coeficiente de atividade de uma substância γ_i em uma mistura:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{Id}}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \approx \frac{\hat{f}_i}{x_i P_i^{\text{sat}}} \quad (2.19)$$

Utilizando a definição de propriedade em excesso:

$$\overline{G}_i^{\text{E}} = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{\text{Id}} \quad (2.20)$$

e por fim, sabendo que $\overline{G}_i = \mu_i$, temos a relação entre energia de Gibbs em excesso e coeficiente de atividade, como segue:

$$\overline{G}_i^{\text{E}} = RT \ln \gamma_i \quad (2.21)$$

e conseqüentemente:

$$g^E = \sum_i x_i \bar{G}_i^E \rightarrow \frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.22)$$

Uma vez definido o γ_i , que é a representação da não-idealidade na fase líquida em misturas, lembrando que uma substância pura comporta-se como uma solução ideal, uma vez que há apenas um tipo de molécula, e um tipo de interação, na solução. Assim, na medida em que $x_i \rightarrow 1$, $\gamma_i \rightarrow 1$.

Contrapondo à situação de uma substância pura em solução, também é possível imaginar esta mesma substância i em um estado muito diluído, quando sua fração molar tende a zero ($x_i \rightarrow 0$). Este caso limite, para a grande maioria das misturas, representa o maior desvio da idealidade e o coeficiente de atividade nesta condição é chamado de IDAC (*Infinite Dilution Activity Coefficient*):

$$\gamma_i^\infty \equiv \gamma_i(x_i = 0) \quad (2.23)$$

2.2 Modelos Termodinâmicos

2.2.1 Equações de Estados (EoS - *Equation of State*)

Equações de estado são modelos termodinâmicos que relacionam, usualmente, as propriedades mensuráveis temperatura (T), pressão (P) e volume (v). Das diferentes formulações de equações de estado disponíveis na literatura, a classe mais utilizada tanto no meio acadêmico quanto no industrial é a de equações cúbicas de estado, CEOS (*Cubic Equation Of State*). Este tipo de equação, também conhecido como polinomiais no volume, possui uma fácil implementação em simuladores de processos. Trata-se de uma equação polinomial simples e já conta com diferentes métodos de obtenção de raízes, sem contar que o número de raízes sempre é conhecido (e igual a três) (CHAO; Robinson Jr, 1979).

As equações cúbicas de estado tiveram o início de seu desenvolvimento em 1879 quando van der Waals publicou a primeira equação capaz de representar a coexistência das fases líquida e vapor. A equação de van der Waals (vdW) é baseada em dois

principais fenômenos moleculares: a contribuição atrativa, relacionada com a interação entre as moléculas presentes no sistema; e a contribuição repulsiva, relacionada ao volume de cada mol de moléculas, também denominado de co-volume (KORETSKY, 2012).

A maneira mais usual de representação de uma CEOS é explicitando a pressão P como função do volume molar v e da temperatura T . Este tipo de expressão pode representar tanto o gás ideal, no limite quando $v \rightarrow \infty$, e também representar os volumes “tipo líquido” e “tipo vapor” simultaneamente em temperaturas suficientemente baixas.

A equação de van der Waals, explícita na pressão, é escrita a seguir:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.24)$$

onde a é o termo atrativo entre as moléculas do sistema e b o co-volume, ou interpretado também como o volume correspondente a cada mol de moléculas presente sistema (*i.e.* no limite de pressão $P \rightarrow \infty$, $v \rightarrow b$). Os parâmetros a e b de vdW podem ser obtidos por diferentes metodologias. Uma delas é o ajuste da equação a dados experimentais que relacionem P , v e T para a substância de interesse. Porém, a metodologia mais usual emprega as coordenadas do ponto crítico, como pode ser observado na Figura 2.1. Assim, é possível obter os parâmetros a e b em função do ponto de inflexão da isoterma crítica por meio da primeira e segunda derivadas da pressão P com relação ao volume molar v .

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad (2.25a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad (2.25b)$$

com alguns arranjos matemáticos é possível obter:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (2.26a)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2.26b)$$

A equação de van der Waals foi pioneira na representação da coexistência de duas fases em equilíbrio para um sistema. Porém, quando são confrontados os dados

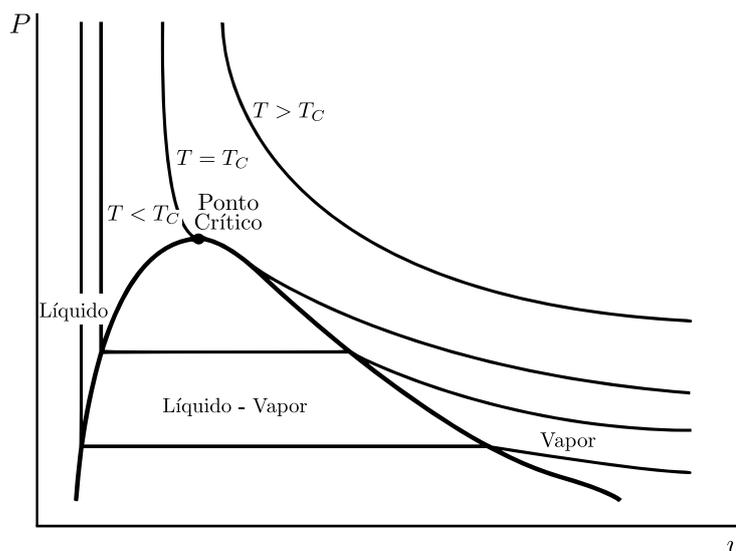


Figura 2.1: Diagrama Pv para uma substância real genérica incluindo apenas as regiões de líquido e vapor. São mostradas quatro isotermas: duas subcríticas ($T < T_c$), a isoterma crítica ($T = T_c$) e supercrítica ($T > T_c$). Adaptado de Koretsky (2012)

de equilíbrio calculados com esta equação frente os dados experimentais, notam-se grandes desvios, como é possível observar na Figura 2.2. A equação de vdW prevê de forma muito pobre a pressão de vapor dos componentes puros (a pressão do sistema quando $x_1 = 0$ e $x_1 = 1$). Exatamente por isso, não há possibilidade de uma boa predição do comportamento de misturas, como será visto adiante.

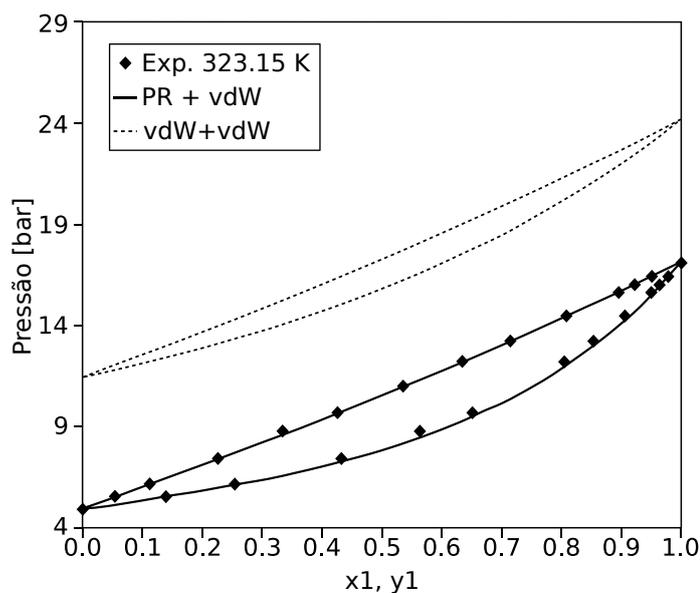


Figura 2.2: Diagrama de equilíbrio $P - xy$ da mistura de de propano (1) e n -butano (2) calculados com as EoSs PR e vdW utilizando a regra de mistura vdW.

Seguindo a linha de trabalho de van der Waals, diversos autores propuseram modificações em sua equação, a fim de aproximar a predição do modelo aos dados experimentais. As alterações mais relevantes foram no termo atrativo da equação de estado. Dentre estas equações posteriormente desenvolvidas, as de maior destaque são a equação de Redlich–Kwong (**RK** (REDLICH; KWONG, 1949)), Wilson (WILSON, 1964a) Soave–Redlich–Kwong (**SRK** (SOAVE, 1972)) e Peng–Robinson (**PR** (PENG; ROBINSON, 1976)).

Todas as equações mencionadas podem ser expressas em um formato generalizado explícito na pressão da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \epsilon b)(v + \sigma b)} \quad (2.27)$$

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r) R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

onde os parâmetros ϵ , σ , Ψ , Ω e $\alpha(T_r)$ são dependentes da equação a ser utilizada e das propriedades críticas dos componentes, T_c e P_c e do fator acêntrico de Pitzer, ω , definido como:

$$\omega = -1 - \log_{10} \left[\frac{P^{sat}(T_r = 0,7)}{P_c} \right] \quad (2.28)$$

Os parâmetros referentes às equações citadas estão apresentados na Tabela 2.1.

Outra modificação muito importante para as CEOS foi a modificação de Mathias e Copeman (1983) a fim de melhorar o cálculo da pressão de vapor de componentes puros. A proposta recai no termo $\alpha(T_r)$ da equação cúbica, conforme segue:

$$\alpha(T_r) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{T_r} \right) + c_2 \left(1 - \sqrt{T_r} \right)^2 + c_3 \left(1 - \sqrt{T_r} \right)^3 \right]^2 \quad (2.29)$$

válida para $T_r \leq 1$. c_1 , c_2 e c_3 são parâmetros diferentes para cada substância, ajustados a partir de dados experimentais. Se $T_r > 1$ então c_2 e c_3 assumem o valor 0. Esta modificação pode ser utilizada nas equações de SRK e PR.

Tabela 2.1: Parâmetros aplicáveis na Equação 2.27 para as principais equações de estado cúbicas.

| Equação | $\alpha(T_r)$ | σ | ϵ | Ω | Ψ |
|---------------|-------------------------------|----------------|----------------|----------|----------|
| Ideal | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| vdW (1879) | 1 | 0 | 0 | 1/8 | 27/64 |
| RK (1949) | $1/\sqrt{T_r}$ | 1 | 0 | 0,086 64 | 0,427 48 |
| Wilson (1964) | $\alpha_W(T_r, \omega)^a$ | 1 | 0 | 0,086 50 | 0,426 79 |
| SRK (1972) | $\alpha_{SRK}(T_r, \omega)^b$ | 1 | 0 | 0,086 64 | 0,427 48 |
| PR (1976) | $\alpha_{PR}(T_r, \omega)^c$ | $1 + \sqrt{2}$ | $1 - \sqrt{2}$ | 0,077 80 | 0,457 24 |

$$^a \alpha_W(T_r, \omega) = [1 + (1,57 + 1,62\omega) (1/T_r - 1)] T_r$$

$$^b \alpha_{SRK}(T_r, \omega) = [1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) (1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$^c \alpha_{PR}(T_r, \omega) = [1 + (0,37464 + 1,542264\omega - 0,26992\omega^2) (1 - \sqrt{T_r})]^2$$

2.2.2 Regras de Mistura

Uma das grandes utilidades das equações de estado é para o cálculo do equilíbrio de fases, principalmente o equilíbrio líquido-vapor de misturas. Entretanto, as equações do tipo vdW (e.g.: RK, SRK e PR) são baseadas nos parâmetros atrativo a e de co-volume b . Estes parâmetros podem facilmente ser obtidos para os componentes puros, com a utilização de correlações baseadas nas coordenadas do ponto crítico. Porém, para misturas a sua determinação não é direta. Para tal, é necessária a utilização de regras de mistura, que são equações que calculam os parâmetros das equações de estado para a mistura como função dos parâmetros de cada componente puro i , a_i e b_i .

As regras de misturas mais simples, onde são apenas utilizadas propriedades dos componentes puros, são conhecidas como regras de misturas clássicas. O mais simples exemplo deste tipo de modelo é a regra de mistura de van der Waals:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.30)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.31)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.32)$$

onde a e b são os parâmetros atrativo e de co-volume da mistura resultante; x_i é a fração molar da substância i ; e k_{ij} é um parâmetro de interação binária entre as substâncias i e j .

Na Equação 2.32, chamada de regra de combinação, o parâmetro cruzado a_{ij} para o par de substâncias i e j é calculado como função dos componentes puros e do parâmetro de interação binária k_{ij} . Este parâmetro é usualmente determinado empiricamente com o auxílio de dados experimentais de equilíbrio de fases e é importante principalmente em misturas que apresentam um desvio da idealidade mais acentuado. Muitas vezes este parâmetro não é utilizado, correspondendo a $k_{ij} = 0$. Contudo, estas regras de misturas possuem um comportamento *quasi-regular* para todas as misturas (HURON; VIDAL, 1979), o que gera um baixo desempenho para misturas de dois componentes com comportamento muito diferente, ou misturas onde ocorram grande força de atração/repulsão entre as moléculas (*e.g.*: misturas de componentes polares como água/etanol ou amônia/água). Isto acontece mesmo quando não é dispensado o uso do k_{ij} , por não trabalhar com nenhum outro parâmetro de interação binária com dependência da temperatura (VALDERRAMA, 2003).

Em contraste com as regras de misturas clássicas, Huron e Vidal (1979) foram os pioneiros no desenvolvimento de um novo tipo de regra de mistura que leva em consideração os modelos de g^E (energia de Gibbs em excesso) já existentes para o cálculo das interações intermoleculares. Estas regras de misturas são mais complicadas, pois envolvem além de uma CEOS, um modelo de g^E . O método definido por Huron e Vidal consiste de basicamente três premissas (HURON; VIDAL, 1979; STAUDT; SOARES, 2012):

- i) a energia de Gibbs em excesso calculada a partir de uma equação de estado em pressão infinita é igual à energia de Gibbs em excesso calculada a partir de um modelo de coeficiente de atividade da fase líquida;
- ii) o parâmetro de co-volume b é igual ao volume molar v em pressão infinita;
- iii) volume de excesso da mistura é zero.

Utilizando a equação SRK e aplicando uma regra de mistura linear para o co-volume b (Equação 2.31), o resultado obtido para o parâmetro a através da regra de mistura de Huron–Vidal é a seguinte expressão:

$$a = b \left[\sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_{\infty}^E}{\ln 2} \right] \quad (2.33)$$

onde g_{∞}^E é o valor da energia de Gibbs em excesso em pressão infinita, calculado com um modelo de atividade. Os autores, em seu trabalho original, utilizaram o modelo NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) com a seguinte formulação:

$$g_{\infty}^E = \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ji} C_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \right) \quad (2.34)$$

onde

$$\left. \begin{aligned} C_{ji} &= g_{ji} - g_{ii} \\ G_{ji} &= b_j \exp \left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT} \right) \end{aligned} \right\} \quad (2.35)$$

onde g_{ji} e g_{ii} são as interações entre moléculas diferentes (g_{ji}) e iguais (g_{ii}); α_{ji} é o parâmetro de não randomicidade. A regra de mistura Huron-Vidal pode ser deduzida para a aplicando na Equação 2.33

$$a = b \sum_{i=1}^n x_i \left[\frac{a_{ii}}{b_{ii}} - \frac{1}{\ln 2} \frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ji} C_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \right] \quad (2.36)$$

sendo α_{ji} , C_{ji} e C_{ij} parâmetros ajustáveis. Quando $\alpha_{ji} = 0$, a regra de mistura Huron-Vidal se reduz à regra de van der Waals.

Huron e Vidal (1979) mostraram que sua regra de mistura produz bons resultados para misturas não-ideais. Soave (1984) demonstrou que a regra de mistura Huron-Vidal representa um grande avanço em relação à regra quadrática clássica, podendo representar sistemas altamente não-ideais com boa acuracidade.

Entretanto, uma fragilidade da regra de mistura Huron-Vidal é a baixa confiabilidade para cálculos de equilíbrio em pressões próximas à atmosférica decorrente do ponto de referência que é a energia de Gibbs em pressão infinita. Além disso, é observada uma discrepância entre os valores da energia de Gibbs em excesso calculada pelo modelo de atividade (g_{γ}^E) e calculada pela equação de estado com a regra de mistura (g_{ϕ}^E) em baixas pressões. Após os desenvolvimentos de Huron e Vidal (1979), várias outras regras de mistura parecidas foram propostas, como por exemplo MHV-1 (MICHELSEN, 1990) e MHV-2 (DAHL; MICHELSEN, 1990) e PSRK (HORSTMANN et al., 2005).

No desenvolvimento de Staudt e Soares (2012), uma regra de mistura consistente foi proposta, onde o g_ϕ^E calculado pela equação de estado coincide com o g_γ^E calculado utilizando apenas o modelo de atividade. A regra de mistura desenvolvida recebeu o nome de SCMR (*Self-Consistent Mixing Rule*).

Os autores partiram da relação

$$\frac{g_\phi^E}{RT} = \ln \phi - \sum_i x_i \ln \phi_i \quad (2.37)$$

onde ϕ é o coeficiente de fugacidade da mistura e ϕ_i é o coeficiente de fugacidade do componente i puro nas mesmas condições de temperatura e pressão. Da Equação 2.37 e com algumas considerações, os autores chegaram na seguinte expressão:

$$q = \frac{1}{I^{Id}} \left(\frac{g_\gamma^E}{RT} - \sum_i x_i \ln \left(\frac{v_i - b_i}{v^{Id} - b} \right) + \sum_i x_i q_i I_i \right) \quad (2.38)$$

onde g_γ^E é a energia de Gibbs calculada diretamente por um modelo de atividade, o subíndice i é referente ao componente i , o sobrescrito Id é referente à solução ideal. As demais quantidades são definidas como:

$$\begin{aligned} q_i &\equiv \frac{a_i}{b_i RT} \\ I_i &\equiv I_0 \ln \left(\frac{v_i + \epsilon b_i}{v_i + \sigma b_i} \right) \\ I_0 &= \frac{1}{(\sigma - \epsilon)} \end{aligned}$$

Mais detalhes podem ser encontrados no trabalho original de Staudt e Soares (2012)

2.2.3 Modelos de atividade

O modelo de Margules de um parâmetro é um dos modelos pioneiros para a representação da energia de Gibbs de excesso. Assim como o modelo de Margules de dois parâmetros, é um modelo derivado da expansão de Redlich–Kister, onde temos:

$$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots] \quad (2.39)$$

Fazendo uso da Equação 2.21:

$$RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (2.21)$$

e truncando a Equação 2.39 em um termo, podemos obter de forma explícita o modelo de Margules de um parâmetro:

$$RT \ln \gamma_a = Ax_b^2 \quad (2.40a)$$

$$RT \ln \gamma_b = Ax_a^2 \quad (2.40b)$$

Ele fornece uma representação satisfatória para o comportamento do coeficiente de atividade somente para misturas líquidas constituída de moléculas com de tamanho, configuração e natureza química similares (PRAUSNITZ, 1999). Isso se deve ao fato de o modelo ter uma expressão simétrica na composição e, conseqüentemente, os γ_i também serão simétricos.

A Equação 2.39 ainda pode ser truncada no segundo termo, assim obtendo o modelo de Margules de dois parâmetros. Este modelo tem mais flexibilidade que o anterior, uma vez que não gera mais respostas simétricas para os coeficientes de atividade. Para uma mistura binária temos:

$$RT \ln \gamma_a = (A + 3B) x_b^2 - 4Bx_b^3 \quad (2.41a)$$

$$RT \ln \gamma_b = (A - 3B) x_a^2 - 4Bx_a^3 \quad (2.41b)$$

Há ainda outros modelos de Margules com três ou mais parâmetros, que, assim como os anteriores, são obtidos truncando a expansão de Redlich-Kister em diferentes termos. Quanto mais parâmetros, mais adequadamente o modelo consegue representar misturas complexas. No entanto, para a obtenção de mais parâmetros empíricos relevantes, é necessária uma quantidade cada vez maior de dados experimentais com a maior exatidão possível.

Partindo de algumas simplificações e considerações, van Laar desenvolveu um novo modelo através das relações termodinâmicas clássicas associadas com a equação de estado de van der Waals. Também é um modelo de dois parâmetros, e em sua forma explícita para sistemas binários temos:

$$RT \ln \gamma_a = A \left(\frac{Bx_b}{Ax_a + Bx_b} \right)^2 \quad (2.42a)$$

$$RT \ln \gamma_b = B \left(\frac{Ax_a}{Ax_a + Bx_b} \right)^2 \quad (2.42b)$$

onde os parâmetros A e B são ajustados utilizando dados experimentais. O desenvolvimento das equações e simplificações podem ser encontrados em Gerber (2012). Apesar da teoria de van Laar ser bem fundamentada, as predições do modelo não são muito boas, principalmente devido ao uso da equação de van der Waals (PRAUSNITZ, 1999), como visto na Subseção 2.2.1.

Wilson (1964b) demonstrou de forma conveniente a representação da energia de Gibbs em excesso por meio de uma equação algébrica como função das composições locais das substâncias envolvidas, levando em consideração a não aleatoriedade que as moléculas estão dispostas na fase líquida. Wilson obteve uma expressão análoga com de Flory–Huggins (FLORY, 1941, 1942; HUGGINS, 1941, 1942 apud KONTOGEORGIS et al., 1994), utilizada para substâncias atérmicas, onde a fração volumétrica total foi substituída pela fração volumétrica local. Posteriormente Heil (1966 apud RENON; PRAUSNITZ, 1968) apresentou uma modificação no modelo de Wilson, visando a representação de soluções contendo polímeros, também de forma análoga à equação de Flory–Huggins, entretanto para soluções não atérmicas. Ambos os modelos são relações semi-empíricas para propriedades termodinâmicas de excesso, e possuem apenas dois parâmetros binários ajustáveis para o cálculo da propriedade desejada.

Renon e Prausnitz (1968), partindo das ideias de Wilson e Heil, em conjunto com considerações semelhantes às apresentadas na teoria *quasichemical* de Guggenheim (1952 apud RENON; PRAUSNITZ, 1968) para a definição da composição local da mistura e a teoria de Scott (1956 apud RENON; PRAUSNITZ, 1968) para o cálculo de dois líquidos, apresentaram o modelo NRTL (*Non-Random Two-Liquid*), onde foi adicionado mais um parâmetro para melhor correlação dos dados experimentais, α_{ij} . Uma vez que os modelos de Wilson, Heil e NRTL são baseados em teorias semelhantes, é possível sumarizar-los pela Equação 2.43, conforme demonstrado por Renon e Prausnitz (1968).

$$\ln \gamma_i = q \left(1 - \ln \sum_j x_j G_{ji} - \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) + p \left[\frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \right] \quad (2.43)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (2.44)$$

$$G_{ij} = \rho_{ij} \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (2.45)$$

onde os parâmetros que devem ser ajustados por dados experimentais são $(g_{ij} - g_{jj})$, $(g_{ji} - g_{ii})$ e α_{ij} (apenas para o NRTL) para cada binário. A diferença entre os modelos se dá pela alteração dos valores de p , q , ρ_{ij} e α_{ij} , que estão apresentados na Tabela 2.2, onde v é o volume molar de cada componente envolvido.

Tabela 2.2: Parâmetros aplicáveis nas Equações 2.43 e 2.45.

| Modelo | p | q | ρ_{ij} | α_{ij}^a |
|---------------|-----|-----|-------------|-----------------|
| Wilson (1964) | 0 | 1 | v_i/v_j | 1 |
| Heil (1966) | 1 | 1 | v_i/v_j | 1 |
| NRTL (1968) | 1 | 0 | 1 | α_{ij} |

$$^a \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

Um modelo mais sofisticado para o cálculo de γ_i é o UNIQUAC (*UNI*versal *QU*asi-*C*hemical), desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975), também é uma extensão da equação de Wilson. Este modelo divide a energia de Gibbs em duas parcelas, *combinatorial* e *residual*. A primeira, *combinatorial*, é referente às diferenças de forma e tamanho entre as moléculas. A parcela *residual*, computa principalmente as interações entre as moléculas presentes no sistema.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2.46)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.47)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = -q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \quad (2.48)$$

onde z é o número de coordenação, para qual se assume o valor padrão 10; θ_i e ϕ_i são as frações da área e do volume da espécie i :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \text{e} \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.49)$$

onde q_i e r_i são a área superficial e o volume da substância i , que podem ser obtidos por medidas cristalográficas (KORETSKY, 2012), ou via contribuição de grupos (GERBER,

2012). τ_{ij} é o parâmetro de interação entre as moléculas i e j , calculado em função do parâmetro ajustável $(u_{ij} - u_{jj})$.

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right) \quad (2.50)$$

e por fim, l_i é dado por:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.51)$$

Apesar de parecer bastante complexo, pelo número de equações necessárias, o modelo UNIQUAC possui todas as equações explícitas, e sua resolução se dá em função de apenas dois parâmetros ajustáveis por par de componente, $(u_{ij} - u_{jj})$ e $(u_{ji} - u_{ii})$. Sua grande desvantagem, quando comparado com modelos como Wilson e NRTL, é que apesar de possuir um equacionamento mais bem elaborado e com melhor base teórica, o modelo UNIQUAC continua sendo um modelo em que precisamos ter dados para todos os pares de componentes envolvidos, ou seja, um modelo de parâmetros binários.

Devido ao fato do UNIQUAC possuir uma melhor teoria, quanto comparado aos seus modelos antecessores, este foi a base para o modelo UNIFAC (*UNIQUAC Functional group Activity Coefficients*). Desenvolvido por Fredenslund et al. (1975), o equacionamento do modelo é muito semelhante ao do modelo UNIQUAC, entretanto os parâmetros do modelo não são mais referentes às substâncias envolvidas na mistura e sim aos grupos independentes que formam estas. Mais detalhes serão apresentados na Subseção 2.4.1.

Outro modelo bastante importante para cálculos de equilíbrio são os modelos derivados do COSMO-RS (KLAMT, 1995). Este modelo, COSMO-RS (*COnductor-like Screening MOdel for Realistic Solvation*), utiliza a química quântica para a obtenção do perfil- σ de cada molécula, que será posteriormente utilizado no cálculo de γ . Este tipo de modelo também será melhor explicado na Subseção 2.4.2.

2.3 Forças intermoleculares

Forças moleculares são discutidas desde van der Waals, quando a ciência começou a concluir que diversos fenômenos naturais tem ligação com estas forças. Como

exemplo temos o desvio da Lei de Raoult no equilíbrio líquido–vapor de sistemas em baixas pressões, quando o vapor pode ser representado como um gás ideal e, como se sabe, indica a presença de forças moleculares na fase líquida. Fenômenos de capilaridade, adsorção entre outros também possuem correlação com forças moleculares. E desde então já é possível quantificar de forma grosseira os seus efeitos (LONDON, 1937; STAVERMAN, 1937; KLAMT; ECKERT, 2000; KORETSKY, 2012).

As forças moleculares podem ser separadas em diferentes efeitos (LONDON, 1937; STAVERMAN, 1937):

- i) Efeito de Orientação: que é a diferença de interação entre diferentes moléculas dependendo da posição entre elas, onde é possível obter-se forças tanto de atração quanto de repulsão;
- ii) Efeito de Indução: de acordo com Debye, uma interação de indução resultante do efeito da assimetria da distribuição de cargas da molécula no meio em que está inserida;
- iii) Efeito de Dispersão: que são observados quando duas diferentes moléculas que não apresentam momento de dipolo permanente, em seu estado relaxado, interagem entre si formando um dipolo momentâneo devido a mecânica de vibração dos átomos.

2.3.1 Forças de Dispersão

Forças de dispersão, de acordo com London (1937), são forças que atuam entre dipolos oscilatórios, quando aproximados um do outro o bastante para influenciar a oscilação do vizinho. Ocorrem principalmente na fase condensada, polarizando de forma temporária e espontânea cada molécula vizinha. O principal efeito da interação de dispersão é uma força de baixa intensidade e curto alcance quando comparado com outras interações como, por exemplo, dipolo permanente e ligações de hidrogênio, que são predominantes em moléculas polares.

Staverman (1937) demonstra de forma separada os tipos de forças intermoleculares em ação em cada mistura. Por exemplo, Staverman reforça que todo o calor

de evaporação para alcanos como n-hexano e n-heptano vem das forças de dispersão. Entretanto, o efeito dispersivo é frequentemente negligenciado, o que não é uma abordagem totalmente errada nos casos onde outros efeitos são predominantes.

Em misturas de alcanos lineares (*e.g.*: n-hexano, n-heptano, n-octano) a parcela que corresponde à diferença energética entre as moléculas no cálculo do coeficiente de atividade é aproximadamente zero. Este efeito se deve à similaridade das substâncias envolvidas no sistema: moléculas praticamente apolares, sendo a única diferença o tamanho de cada uma. Este tipo de mistura é denominado de *atérmica*, devido a baixos valores de entalpia de mistura (Δh_{mix}) e de excesso (h^E). Porém, considerar que uma mistura não possui interação energética acarreta em valores de $h^E = 0$, o que não condiz com medições experimentais de entalpia de excesso.

Para as misturas *atérmicas*, considera-se que quaisquer desvios da idealidade na fase líquida são essencialmente devido a diferenças de tamanho, forma e volume livre entre os componentes (KONTOGEOORGIS et al., 1994). Esta hipótese é defendida por diversos autores, (FREDENSLUND et al., 1975; KLAMT; ECKERT, 2000; SOARES; GERBER, 2013), e mostra-se coerente quando comparada com os efeitos energéticos em misturas de moléculas polares, como água e tolueno, por exemplo.

Nos modelos do tipo COSMO, o termo que computa a interação de dispersão é considerado como uma função da área molecular superficial exposta e do tipo de átomos do segmento. Além disso, esta interação é levada em conta apenas para a determinação de dados de vaporização, como pressão de vapor ou entalpia de vaporização de componentes puros (KLAMT; ECKERT, 2000; LIN et al., 2004; WANG et al., 2007).

Lin et al. (2004) assinala a importância da contribuição de dispersão para o cálculo da pressão de vapor, tanto em moléculas polares, quanto apolares. Utilizando um modelo específico de dispersão que é capaz de levar em consideração, além da dispersão, forças de ligações covalentes, seu trabalho representou um grande avanço com relação às versões anteriores do modelo COSMO-SAC, que utilizavam apenas um parâmetro por molécula para sua representação. Em seu trabalho, o termo dispersivo é

descrito como uma parcela da energia de Helmholtz, $\Delta a_{i/i}^{*disp}$, como:

$$\frac{\Delta a_{i/i}^{*disp}}{RT} = \frac{\sum_j \sum_k \epsilon_{jk} m_j^i m_k^i}{RT v_{i/L}} \quad (2.52)$$

onde $v_{i/L}$ é o volume molar da fase líquida; $\epsilon_{jk} = (\epsilon_j \epsilon_k)^{1/2}$ é o parâmetro de energia entre os segmentos j e k da espécie i ; m_j^i e m_k^i estão correlacionados com o número de átomos j e k na molécula i . Entretanto, esta contribuição apenas é válida para componentes puros.

Para misturas, o termo dispersivo foi negligenciado até o trabalho de Hsieh et al. (2014), onde foi adicionada a contribuição de dispersão para o cálculo da não-idealidade de misturas. Chamado de COSMO-SAC-dsp, o modelo tem por objetivo o uso do termo dispersivo para uma melhor predição de sistemas de VLE. Este modelo computa a interação de dispersão entre diferentes moléculas com o modelo clássico de Margules de uma constante, da seguinte forma:

$$\frac{G^E}{RT} = A x_1 x_2 \quad (2.53)$$

onde A é calculado por:

$$A = w \left[\frac{1}{2} (\epsilon_1 + \epsilon_2) - \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \right] \quad (2.54)$$

com $w = 0,275$; ϵ_1 e ϵ_2 são os parâmetros de interação dos dois componentes calculados via potencial de Lennard-Jones. Neste trabalho, bons resultados foram obtidos, mostrando uma melhoria para as predições de VLE e IDAC, quando comparado com o modelo COSMO-SAC (HSIEH et al., 2010) para os sistemas selecionados pelos autores.

Além da dispersão nos modelos tipo COSMO, Kato et al. (2007) propõe em seu trabalho um modelo para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor, que utiliza a dispersão para computar o coeficiente de atividade, γ_i . Utilizando as equações de Wohl, Equação 2.55, para representar o coeficiente de atividade em função da composição, onde i e j representam alcanos de cadeia curta e longa, respectivamente, em uma temperatura T .

$$\ln \gamma_i = \theta_j^2 \left[A + 2 \left(\frac{B q_i}{q_j} - A \right) \theta_i \right] \quad (2.55a)$$

$$\ln \gamma_j = \theta_i^2 \left[B + 2 \left(\frac{A q_j}{q_i} - B \right) \theta_j \right] \quad (2.55b)$$

onde:

$$q_i = 1,696 + 0,54 (N_i - 2) \quad (2.56a)$$

$$q_j = 1,696 + 0,54 (N_j - 2) \quad (2.56b)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{q_i x_i + q_j x_j} \quad (2.57a)$$

$$\theta_j = 1 - \theta_i \quad (2.57b)$$

onde x_i e x_j representam a fração molar dos alcanos i e j respectivamente; N_i e N_j são o numero de carbonos de cada componente e $N_i < N_j$. Os parâmetros A e B são calculados como segue:

$$A = \ln \gamma_i^\infty \quad (2.58a)$$

$$B = \ln \gamma_j^\infty \quad (2.58b)$$

Para o cálculo do coeficiente de atividade em diluição infinita, γ_i^∞ e γ_j^∞ , Kato et al. (2007) adotaram a seguinte metodologia:

$$\ln \gamma_i^\infty = \left[\frac{\omega_i}{(\omega_i)_{\text{linear}}} \right]^3 \ln (\gamma_i^\infty)_{\text{linear}} \quad (2.59)$$

$$(\omega_i)_{\text{linear}} = \frac{\omega_{\text{decano}}}{q_{\text{decano}}} q_i \quad (2.60)$$

$$\ln (\gamma_i^\infty)_{\text{linear}} = \left(0,173 - \frac{28,3}{T} \right) Q_{ij} \quad (2.61)$$

$$\ln \gamma_j^\infty = 0,173 Q_{ji} + \frac{\Delta \lambda_{ij}^\infty}{RT} + \frac{q_j}{q_i} \left[1 - \exp \left(-\frac{\Delta \lambda_{ji}^\infty}{RT} \right) \right] \quad (2.62)$$

$$-\frac{28,3 Q_{ij}}{T} = \frac{\Delta \lambda_{ji}^\infty}{RT} + \frac{q_j}{q_i} \left[1 - \exp \left(-\frac{\Delta \lambda_{ij}^\infty}{RT} \right) \right] \quad (2.63)$$

$$\frac{\Delta \lambda_{ij}^\infty}{RT} = 11,642 Q_{ji} + 56,79 Q_{ji}^2 - 163,71 Q_{ji}^3 + 213,5 Q_{ji}^4 - 110,09 Q_{ji}^5 \quad (2.64)$$

$$Q_{ij} = \frac{q_i - q_j}{q_i} \quad (2.65)$$

$$Q_{ji} = \frac{q_j - q_i}{q_j} \quad (2.66)$$

onde ω_{decano} e q_{decano} representam respectivamente o fator acêntrico e a área superficial do decano. Q_{ij} e Q_{ji} representam os parâmetros de dispersão.

Segundo Kato et al., foram obtidos bons resultados para o cálculo de VLE para misturas com comportamento próximo da idealidade, assim como misturas com grandes desvios da idealidade. Nota-se que, apesar de ser possível obter bons resultados, este modelo necessita de duas equações distintas para o cálculo dos parâmetros A e B , provenientes do cálculo de $\ln \gamma_i^\infty$ e $\ln \gamma_j^\infty$, respectivamente. O uso de duas equações distintas, em primeira análise parece não se adequar, entretanto, observando a Figura 2.3 é possível observar o efeito de anisotropia explicado pelo autor em seu trabalho original, onde a Figura 2.3-(a) apresenta forças moleculares menores devido à disposição das moléculas gerando um maior espaço entre elas; na Figura 2.3-(b), a situação inversa é observada. Esta análise já havia sido observada por Fowkes (1980).



Figura 2.3: Representação esquemática do efeito de anisotropia em misturas de alcanos com diferentes tamanhos. Adaptado de Kato et al. (2007)

2.4 F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*)

O modelo F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*) (SOARES; GERBER, 2013; SOARES et al., 2013; POSSANI et al., 2014) é um modelo de energia de Gibbs em excesso (G^E), também conhecido como modelo de coeficiente de atividade (γ_i). Este modelo foi desenvolvido e implementado durante os últimos anos, primeiramente

desenvolvido para misturas sem associação e posteriormente validado também para misturas com alta não-idealidade, como por exemplo em sistema onde há a formação de duas fases líquidas e misturas onde há formação de ligação de hidrogênio.

O modelo F-SAC utiliza para o cálculo de suas propriedades duas teorias distintas: contribuição de grupos e teoria de superfícies de contato.

2.4.1 Contribuição de grupos

A técnica de separação das moléculas em diferentes grupos já está muito bem consolidada. Sua aplicação compreende desde a estimativa de propriedades para componentes puros como densidade de líquidos, capacidade calorífica e propriedades críticas (FREDENSLUND et al., 1975; KEHIAIAN, 1983) até propriedades de misturas como por exemplo os modelos UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1975), ASOG (KOJIMA e TOCHIGI, 1979 apud KEHIAIAN, 1983, MCDONALD; FLOUDAS, 1995), PSRK (HOLDERBAUM; GMEHLING, 1991) e PC-SAFT (GROSS; SADOWSKI, 2001).

O conceito de contribuição de grupos parte do princípio de que cada molécula é formada por diferentes partes, ou grupos. Cada grupo separadamente não pode representar uma molécula, exceto em poucos casos em que a molécula inteira é considerada um segmento por questões técnicas, como por exemplo a água (H_2O) e o metano (CH_4), que são moléculas muito pequenas para serem divididas em diferentes grupos. Entretanto, um conjunto relativamente pequeno de grupos combinados da forma certa pode representar um grande número de moléculas. Para melhor exemplificar podemos utilizar a molécula de 2,2,4-trimetilpentano (C_8H_{18}), um isômero do n-octano. Esta molécula é útil para representar a utilização da contribuição de grupos, pois em uma única molécula temos todos os segmentos necessários para a representação de todos os alcanos, exceto o metano, como pode ser observado na Figura 2.4.

Nesta molécula temos os grupos CH_3 , CH_2 , CH e C que representam os carbonos primários, secundários, terciários e quaternários, respectivamente. Este composto é representado na notação de grupos como $[5(CH_3) + CH_2 + CH + C]$. Com a mesma lógica, poderíamos definir o isobutano como $[3(CH_3) + CH]$ e o n-heptano $[2(CH_3) + 5(CH_2)]$, por exemplo. A grande vantagem deste tipo de representação é que uma vez

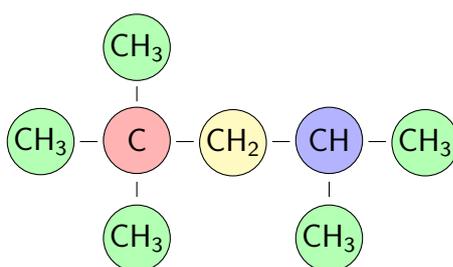


Figura 2.4: Representação da molécula de 2,2,4-trimetilpentano.

que os parâmetros de cada grupo foram determinados, este conjunto de parâmetros pode ser utilizado para todas as substâncias que o contém, mesmo que dados específicos da substância não tenham sido utilizados na estimação dos parâmetros. Mesmo com a simplicidade da contribuição de grupos, temos uma teoria poderosa permitindo que se possa representar com a mesma parametrização moléculas com comportamento completamente diferente, como por exemplo: *n*-butano e *n*-butanol, que compartilham os mesmos grupos CH_3 e CH_2 (KEHIAIAN, 1983).

A formulação da contribuição de grupos utilizada no modelo F-SAC é semelhante à encontrada no modelo UNIFAC. A principal diferença quando comparados estes dois modelos está no cálculo da energia de interação entre os grupos. No modelo UNIFAC e suas variantes a interação é obtida por uma série de equações explícitas que utilizam parâmetros binários. Se por um lado temos a facilidade de implementação destes modelos e sua confiabilidade, por outro lado temos uma grande dificuldade para completar a matriz dos parâmetros binários, que está em desenvolvimento desde 1975 até hoje. Na Figura 2.5 observa-se a mais recente tabela de parâmetros para o modelo UNIFAC (Do). Porém, muitos destes parâmetros são acessíveis apenas para instituições e empresas que participam do *The UNIFAC Consortium*. A última lista de parâmetros de livre acesso foi desenvolvida por Jakob et al. (2006).

No modelo F-SAC, diferentemente dos modelos UNIFAC, o cálculo da energia de interação de cada molécula, ou interação entre os grupos que a formam, é feito de forma muito semelhante à utilizada pelo modelo COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002). Isto leva à segunda teoria utilizada para a criação do modelo F-SAC, a teoria de superfícies de contato, que neste caso é a técnica COSMO-RS (*CONductor-like Screening MOdel for Real Solvents*) (KLAMT, 1995).

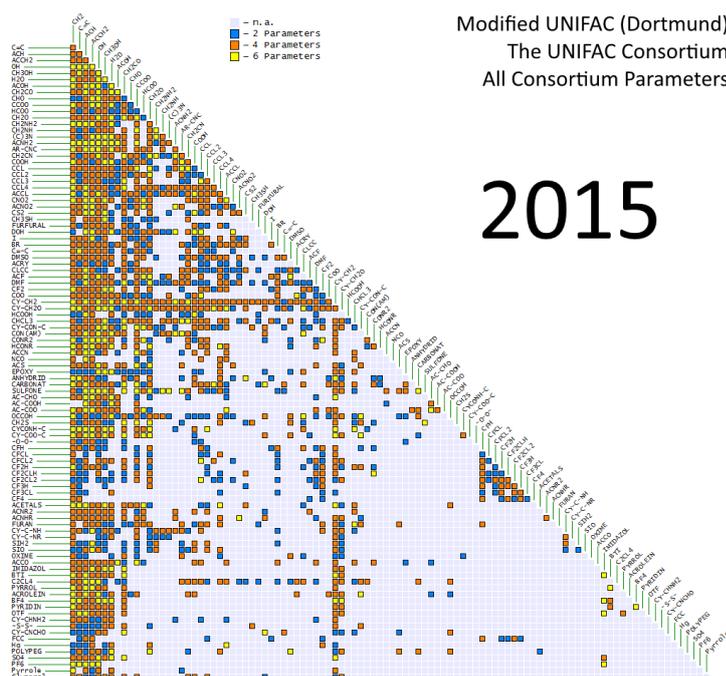


Figura 2.5: Tabela de parâmetros atual do modelo UNIFAC(Do). Fonte da imagem: <http://www.ddbst.com/unifac-consortium.html>

2.4.2 Teoria de superfícies de contato

A teoria de superfícies de contato, COSMO–RS, proposta por Klamt (1995), proporcionou o surgimento de uma nova classe de modelos termodinâmicos. Esta teoria utiliza para o cálculo de γ os valores gerados pela técnica COSMO (KLAMT; SCHURMANN, 1993). Os autores desenvolveram um método prático e aplicável para determinar a *blindagem* que um soluto sofre quando imerso em um condutor. Partindo de algumas aproximações, foi possível achar um resultado exato para moléculas de formato arbitrário, não apenas esferas perfeitas.

Para o cálculo da superfície de cargas de uma molécula, primeiramente cada molécula é considerada dentro de uma cavidade imersa em um condutor perfeito. Nesta situação hipotética, as cargas de superfície aparente podem ser calculadas usando o método COSMO. Este é um método numérico em que a superfície da cavidade deve ser discretizada em segmentos ou trechos antes da solução numérica efetiva. Resultados típicos para as cargas de superfície aparente estão descritos no trabalho de Gerber e Soares (2013).

Após a aplicação dos cálculos COSMO, é obtida uma distribuição tridimensional de cargas aparentes induzidas na superfície molecular, mostrado na Figura 2.6, assim como o volume e área superficial de cada molécula. Com estas informações é possível obter o perfil- σ da molécula pura como visto na Figura 2.7.

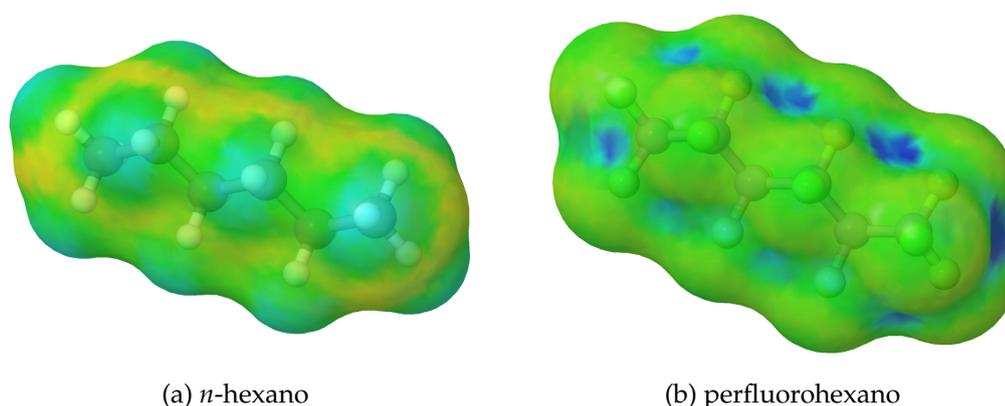


Figura 2.6: Superfície de contato para as moléculas de perfluorohexano e *n*-hexano obtidos utilizando o pacote COSAb-GAMESS (GREGERSON; BALDRIDGE, 2003) com o método BP86 e a função de base KTZVP, imagem renderizada pelo pacote JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010).

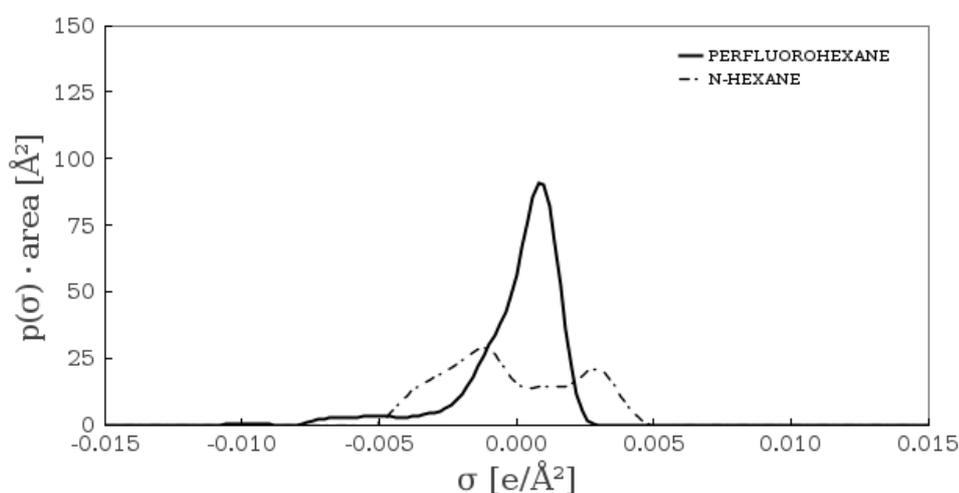


Figura 2.7: Perfil- σ das moléculas de perfluorohexano e *n*-hexano obtidos utilizando o pacote COSAb-GAMESS (GREGERSON; BALDRIDGE, 2003) com o método BP86 e a função de base KTZVP.

Esses resultados são para a situação hipotética em que a molécula de soluto está totalmente cercada por um condutor perfeito. Os modelos tipo COSMO, como por

exemplo COSMO-RS (KLAMT, 1995) e COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002) usam estas informações em conjunto com a termodinâmica estatística, para calcular a probabilidade para cada um dos contatos possíveis entre as moléculas. Este cálculo é função da composição da mistura e da temperatura do sistema. Este cálculo de probabilidades é utilizado para prever o comportamento da mistura. Mais detalhes da técnica COSMO podem ser encontrados em (GERBER, 2012).

A formulação da teoria de contato utilizada pelo F-SAC é a mesma do modelo COSMO-RS. Entretanto, como cada molécula é fragmentada em diferentes grupos funcionais, no modelo F-SAC cada grupo possui um perfil- σ dado por:

$$p_k(\sigma)Q_k = \{(\sigma_k^-, Q_k^-); (0, Q_k^0); (\sigma_k^+, Q_k^+)\} \quad (2.67)$$

calibrado empiricamente em função de apenas três parâmetros: Q_k^+ área positiva do grupo funcional; Q_k^- área negativa do grupo funcional; σ_k^+ carga aparente positiva do grupo funcional. Com estas definições, a área neutra do grupo (Q_k^0) pode ser obtida a partir da área remanescente do grupo funcional:

$$Q_k^0 = Q_k - Q_k^+ - Q_k^- \quad (2.68)$$

sendo Q_k a área total do grupo.

Uma vez que o grupo deve possuir carga neutra (SOARES; GERBER, 2013), a carga negativa σ_k^- é obtida por balanço de cargas:

$$\sigma_k^- = \frac{\sigma_k^+ Q_k^+}{Q_k^-} \quad (2.69)$$

Assim, é possível obter o perfil- σ da molécula completa pela soma dos perfis de cada grupo que a compõe:

$$p_i(\sigma)q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} p_k(\sigma)Q_k \quad (2.70)$$

onde $\nu_k^{(i)}$ é a quantidade de cada grupo k na molécula i e q_i é a área superficial total da molécula i .

Esta modificação no perfil- σ faz com que no modelo F-SAC este seja discretizado, como demonstrado na Figura 2.8, sendo essa uma grande diferença com relação

ao modelo COSMO-RS. Ainda, os perfis- σ do modelo F-SAC, ao invés de serem determinados por cálculos COSMO, são determinados com base em dados experimentais. Nas Figuras 2.7 e 2.8 são apresentados perfis típicos dos modelos COSMO-SAC e F-SAC, respectivamente, para o n-hexano e perfluorohexano.

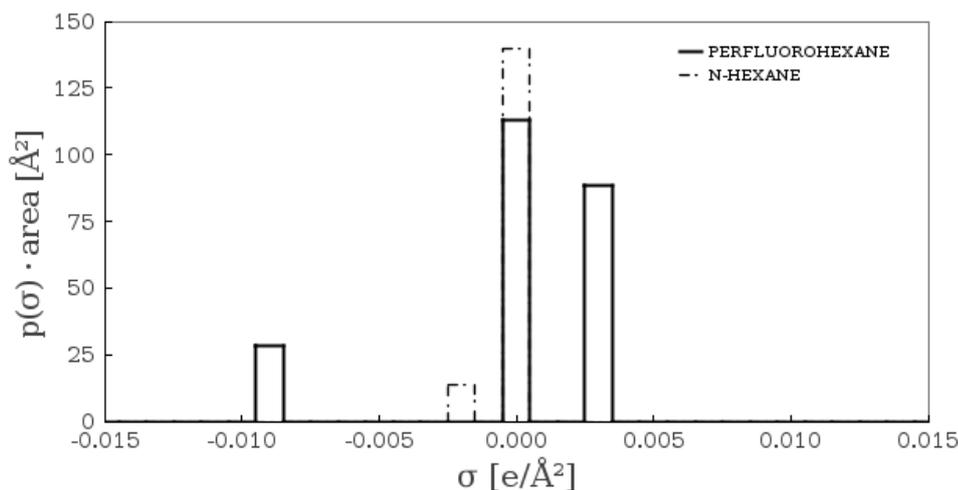


Figura 2.8: Perfil- σ das moléculas de perfluorohexano e n-hexano obtidos utilizando o modelo F-SAC (este trabalho).

2.4.3 Equacionamento do modelo F-SAC

A união destas duas características, *contribuição de grupos e teoria de superfícies de contato*, proporcionaram um modelo de G^E muito poderoso e com algumas vantagens quando comparado com os modelos do tipo UNIFAC e COSMO-RS. Dentre elas, podemos citar:

- excelente capacidade de correlação dos parâmetros do modelo com dados experimentais, assim como nos modelos UNIFAC;
- tabela de parâmetros muito reduzida, principalmente quando comparado com modelos do tipo UNIFAC;
- ótima capacidade preditiva, devido à teoria do modelo e ao poder de correlação dos parâmetros;

- ótima base teórica, por utilizar a mesma teoria para o cálculo de interação dos modelos COSMO-RS, porém com a precisão necessária para cálculos de otimização, controle e projeto de equipamentos utilizados na engenharia química.

Assim como em todas as variantes UNIFAC e COSMO-RS, no modelo F-SAC o cálculo de γ_i também é obtido como função de duas contribuições: uma *combinatorial* e outra *residual*:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2.71)$$

sendo estas contribuições funções das espécies químicas i envolvidas, temperatura T e composição da fase líquida x_i do sistema.

A primeira parte, a contribuição *combinatorial*, considera a diferença de forma e tamanho entre as moléculas envolvidas, ou seja representa a contribuição entrópica do modelo, conforme descrito por Gerber e Soares (2013). Esta contribuição é uma função dos componentes, suas frações molares, assim como também da área (Q_k) e do volume (R_k) de cada grupo envolvido nos componentes da mistura, como segue:

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = 1 - V_i' + \ln V_i' - \frac{5q_i}{q} \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right] \quad (2.72a)$$

$$V_i' = \frac{r_i^p}{\sum_j x_j r_j^p} \quad (2.72b)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.72c)$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (2.72d)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.72e)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.72f)$$

onde V_i e V_i' são frações volumétricas da molécula i ; F_i é a fração da área superficial da molécula i ; r_i o volume total da molécula i ; q_i área superficial da molécula i ; $\nu_k^{(i)}$ é o

número de subgrupos do tipo k na molécula i ; Q_k e R_k são a área superficial e o volume do subgrupo k , respectivamente; q parâmetro universal de normalização da área, igual à 50 \AA^2 ; p é um fator exponencial igual a 0,75. Este termo combinatorial é similar à equação utilizada pelo modelo UNIFAC (Do), tendo sido modificada por Soares (2011) para ser utilizada no COSMO-SAC de Lin e Sandler (2002).

A segunda parte, *residual*, computa as interações moleculares presentes na solução. Estas interações também são conhecidas como *energéticas* e dependem da natureza química das substâncias. Neste termo residem os efeitos entálpicos do sistema. Na primeira versão do modelo F-SAC, apresentada por Soares e Gerber (2013), esta contribuição foi idêntica ao termo correspondente do modelo COSMO-SAC, sendo a última atualização até o momento a apresentada no trabalho de Possani et al. (2014).

Relembrando que, para o modelo F-SAC, ao invés de utilizar o perfil- σ calculado pela técnica COSMO, cada parte da molécula de interesse possui o seu próprio perfil discretizado e calibrado como função das quantidades Q_k^+ , Q_k^- e σ_k^+ , conforme já apresentado na Equação 2.67:

$$p_k(\sigma)Q_k = \{(\sigma_k^-, Q_k^-); (0, Q_k^0); (\sigma_k^+, Q_k^+)\} \quad (2.67)$$

que somados compõem o perfil para a molécula i , conforme Equação 2.70:

$$p_i(\sigma)q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} p_k(\sigma)Q_k \quad (2.70)$$

Este perfil- σ discretizado é utilizado para o cálculo da contribuição residual pela diferença entre a energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto na solução s e para restaurar a carga em um líquido puro i :

$$\ln \gamma_i^{res} = \frac{(\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res})}{RT} \quad (2.73)$$

A energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto pode ser obtida por:

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{*res}}{RT} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m) \quad (2.74)$$

onde n_i é o número total de segmentos na molécula e $\ln \Gamma_s(\sigma_m)$ é o logaritmo do coeficiente de atividade do segmento de carga σ_m , dado por:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = - \ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(T, m, n)}{RT} \right] \right\} \quad (2.75)$$

Finalmente, a energia de interação para cada contato entre os subgrupos (segmentos) m e n é dado por:

$$\Delta W(T, m, n) = \theta(T, m, n) \frac{\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2}{2} - \frac{E^{HB}(T, m, n)}{2} \quad (2.76)$$

onde α' é a constante de desajuste de carga, igual a $35.750 \text{ kJ } \text{Å}^4/\text{mol } e^2$. $\theta(T, m, n)$ é uma função para a dependência da energia de interação com a temperatura, desenvolvida por Possani et al. (2014) e definida como:

$$\theta(T, m, n) = \exp[-\beta_{m,n}(T - T_\theta^0)] \quad (2.77a)$$

$$\beta_{m,n} = \frac{\beta_m + \beta_n}{2} \quad (2.77b)$$

onde β_m e β_n são parâmetros do modelo e T_θ^0 é a temperatura de referência igual a 323,15 K.

$E^{HB}(T, m, n)$ é o termo que leva em consideração a ligação de hidrogênio entre os segmentos m e n , sendo um parâmetro binário. Este termo foi modificado também no trabalho de Possani et al. (2014) para possuir uma dependência com a temperatura, como segue

$$E^{HB}(T, m, n) = \theta^{HB}(T, m, n) E_0^{HB}(m, n) \quad (2.78a)$$

$$\theta^{HB}(T, m, n) = \exp[-\beta_{m,n}^{HB}(T - T_\theta^0)] \quad (2.78b)$$

onde $\beta_{m,n}^{HB}$ é o parâmetro de dependência com a temperatura para ligações de hidrogênio com a mesma regra de combinação de $\beta_{m,n}$; $E_0^{HB}(m, n)$ é a interação calculada pela ligação de hidrogênio na temperatura de referência T_θ^0 , descrita por Soares et al. (2013).

A Equação 2.75 é uma equação transcendental, ou seja, o cálculo de $\Gamma(\sigma_m)$ não pode ser isolado em apenas um termo da equação, fazendo com que necessite ser iterado até um valor convergido. Entretanto, $\Gamma(\sigma_m)$ é para apenas um segmento de carga, como explicado anteriormente, para a molécula como um todo dependemos de diversos segmentos. Assim a Equação 2.75 se torna um conjunto de equações que deve ser convergido, para somente então calcular o coeficiente de atividade propriamente dito,

γ_i .

Capítulo 3

O modelo F–SAC+Disp

O modelo F–SAC foi originalmente desenvolvido por Soares e Gerber (2013) para o cálculo das não-idealidades de sistemas sem associação. Logo em seguida, no trabalho de Soares et al. (2013), misturas com associação foram estudadas. Nestes trabalhos, os parâmetros do modelo F–SAC (referenciado daqui em diante como a versão F–SAC–1) foram estimados com dados experimentais de IDAC (*Infinite Dilution Activity Coefficient*, γ^∞) para diversas misturas no intervalo de temperatura de 250 a 450 K. Além de dados de IDAC, foram utilizados dados de equilíbrio líquido–vapor (VLE) apenas para o sistema etanol–água.

Posteriormente, Possani et al. (2014) sugeriram nova modificação no modelo original, com alterações no seu termo residual. Nesta nova versão, tratada aqui como F–SAC–2, o modelo foi estendido e reparametrizado com dados de IDAC em conjunto com dados de sistemas que formam equilíbrio líquido–líquido (LLE).

Neste Capítulo, a proposta de nova extensão ao modelo F–SAC é apresentada. Ela consiste da inclusão de um termo que leva em consideração as interações de dispersão entre moléculas, muito importante na descrição de misturas que contém substâncias apolares. O modelo com a nova formulação será referenciado como F–SAC+Disp.

3.1 F-SAC+Disp: Inclusão de um termo dispersivo no modelo F-SAC

Sabe-se que nas misturas de alceno-alceno os efeitos entálpicos são muito pequenos, tanto que estas misturas são chamadas de *misturas atérmicas* (PARCHER et al., 1975a; KATO et al., 2003; SOARES, 2011). Devido à magnitude dos valores de entalpia de mistura e excesso para esses casos, na grande maioria dos modelos de atividade o efeito energético é assumido como zero, quase sem nenhum prejuízo para os cálculos de equilíbrio (KONTOGEOORGIS et al., 1994).

Entretanto, a interação de dispersão é a principal força intermolecular que rege a entalpia de vaporização, Δh^{vap} , de componentes apolares puros (STAVERMAN, 1937) e caso seja desconsiderada, fará com que o valor calculado pelo modelo para esta propriedade seja zero. Para compensar este desvio na entalpia de excesso (h^E), os modelos da literatura adotam diferentes formulações para o termo combinatorial (s^E), fazendo com que os cálculos de equilíbrio ($g^E = h^E - T s^E$) não sejam afetados (KONTOGEOORGIS et al., 1994). Pensando nisso, neste trabalho o termo residual do modelo F-SAC-2 foi modificado, como segue adiante, para considerar o efeito dispersivo, principalmente nas misturas atérmicas. A modificação proposta aqui foi no cálculo da energia de interação entre dois segmentos de superfície em contato (ΔW). Esta interação é utilizada no cálculo do coeficiente de atividade dos segmentos conforme já mostrado na Equação 2.75:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = - \ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(T, m, n)}{RT} \right] \right\} \quad (2.75)$$

A nova forma de cálculo da energia de interação contém também um termo de dispersão $\delta(T, m, n)$:

$$\Delta W(T, m, n) = \theta(T, m, n) \frac{\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2}{2} - \frac{E^{HB}(T, m, n)}{2} - \frac{\delta(T, m, n)}{2} \quad (3.1)$$

calculado como:

$$\delta(T, m, n) = \delta^0(m, n) \exp \left[-\delta_T(m, n) \left(\frac{T}{T_\delta^0} - 1 \right) \right] \quad (3.2)$$

Na Equação 3.2, δ^0 é o parâmetro que considera o efeito da dispersão entre os segmentos m e n na temperatura de referência T_δ^0 e δ_T o parâmetro que contém sua

dependência com a temperatura. Diferentemente do trabalho de Possani et al. (2014), a temperatura de referência (T_δ^0) foi assumida como 298,15 K, devido a grande quantidade de dados experimentais de Δh^{vap} disponíveis nesta temperatura. Desta maneira os parâmetros δ^0 e δ_T foram introduzidos como novos parâmetros no modelo F–SAC+Disp para cada segmento. Além disso sugere-se que os valores destes novos parâmetros em mistura sejam calculados por uma simples regra de combinação, como segue:

$$\delta(m, n) = \sqrt{\delta_m \delta_n} \quad (3.3)$$

Em conjunto com a modificação na interação energética, o termo combinatorial também foi alterado. A contribuição de Staverman–Guggenheim (SG) foi retirada da expressão de $\ln \gamma^{\text{comb}}$ original do modelo F-SAC. Segundo Fredenslund e Rasmussen (1985) a parcela de SG apresenta apenas uma pequena contribuição para o coeficiente de atividade quando valores realísticos de área e volume da molécula são utilizados. Originalmente, este termo foi desenvolvido de forma empírica para corrigir eventuais distorções do termo de Flory-Huggins em modelos convencionais de Gibbs em excesso. Estas distorções frente aos dados experimentais de s^E são verificadas principalmente em sistemas apolares, onde o h^E é pequeno e considerado nulo. Assim, esta simplificação do termo residual (consideração de $h^E = 0$) é compensada no termo combinatorial com a contribuição de SG a fim de melhor representar os dados reais de equilíbrio de fases (g^E). Como no modelo proposto F–SAC+Disp, a entalpia de excesso para as misturas atérmicas é calculada, a contribuição de Staverman–Guggenheim acaba gerando distorções nas energias calculadas (s^E e g^E). Assim, o termo combinatorial do modelo F–SAC+Disp segue a forma:

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = 1 - V_i' + \ln V_i' \quad (3.4a)$$

$$V_i' = \frac{r_i^p}{\sum_j x_j r_j^{(3/4)}} \quad (3.4b)$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (3.4c)$$

3.2 Cálculo de Δh^{vap} para componentes puros

Para o cálculo da entalpia de vaporização das substâncias puras, o caminho termodinâmico mostrado na Figura 3.1 foi considerado. Como sugerido, a entalpia de

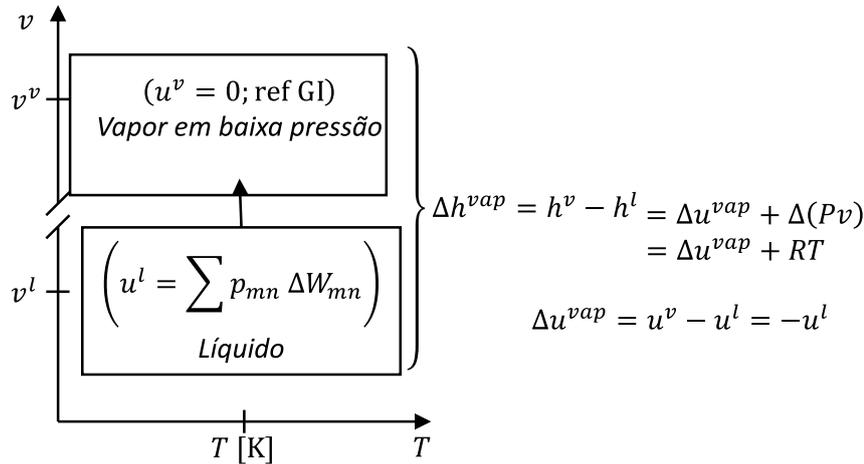


Figura 3.1: Caminho termodinâmico utilizado para o cálculo da entalpia de vaporização dos componentes puros com o modelo F-SAC+Disp.

vaporização Δh^{vap} pode ser calculada como função da energia interna de vaporização do componente Δu^{vap} . Arbitrando como ponto de referência a fase vapor como um gás ideal em baixa pressão ($u^v = 0$), a energia de vaporização é simplesmente dada pelo negativo da energia interna do líquido: $-u^l$.

Conforme mostrado anteriormente, no modelo F-SAC+Disp a diferença de energia entre os segmentos m e n quando colocados em contato, $\Delta W(T, m, n)$, é dada pela Equação 3.1. Devido à sua natureza de termodinâmica estatística, com o F-SAC é possível calcular a probabilidade de ocorrer o contato entre os segmentos m e n , $p(m, n)$. Assim, a energia total de uma fase líquida pode ser estimada por:

$$u^l = \sum_m \sum_n p(m, n) \Delta W(T, m, n) - E^d \quad (3.5)$$

onde E^d é a energia necessária para colocar a substância imersa em um condutor perfeito. Neste trabalho esta quantidade é aproximada como (KLAMT et al., 1998):

$$E^d \approx \frac{\alpha}{2} \sum_n Q_n \sigma_n^2 \quad (3.6)$$

3.2.1 Cálculo de C_P de líquidos puros

Também foram calculados os valores para C_P de líquidos puros para as substâncias cujos valores de C_P^v nas temperaturas desejadas foram encontrados na literatura. Os dados experimentais disponíveis de C_P não foram utilizados na etapa de calibração dos parâmetros do F-SAC+Disp.

A capacidade calorífica de componentes puros está relacionada ao Δh^{vap} da seguinte forma:

$$\Delta C_P^{vap} = \left(\frac{\partial (\Delta h^{vap})}{\partial T} \right)_P \quad (3.9)$$

simplificando por diferenças finitas temos:

$$\Delta C_P^{vap} \approx \frac{\Delta (\Delta h^{vap})}{\Delta T} \quad (3.10)$$

$$\Delta C_P^{vap} = C_P^v - C_P^l \quad \therefore \quad C_P^l = C_P^v - \Delta C_P^{vap} \quad (3.11)$$

O cálculo do valor de C_P^l foi efetuado utilizando o conceito de derivada numérica. Gerou-se uma pequena perturbação na temperatura e manteve-se as demais variáveis constantes para que fosse possível obter o valor da variação da entalpia com a temperatura $\left(\frac{\Delta (\Delta h^{vap})}{\Delta T} \right)$. Para o valor de C_P^v , a temperatura escolhida foi a média das temperaturas utilizadas na perturbação.

A Figura 3.3 representa, de forma esquemática, o comportamento da entalpia com relação à temperatura. Aqui é possível observar que, para líquidos, a variação da entalpia com relação à temperatura é muito mais acentuada, corroborando para o cálculo de C_P^l em que se utiliza C_P^v na temperatura média da perturbação. Também nesta ilustração, é possível observar que, para temperaturas próximas à crítica, o cálculo tanto de C_P^l quanto Δh^{vap} passam a necessitar uma atenção especial. Esta atenção é principalmente devido à grande variação nos valores de ΔC_P^{vap} nesta região. Portanto, com esta análise, dados de Δh^{vap} próximos à T_c foram desconsiderados neste trabalho.

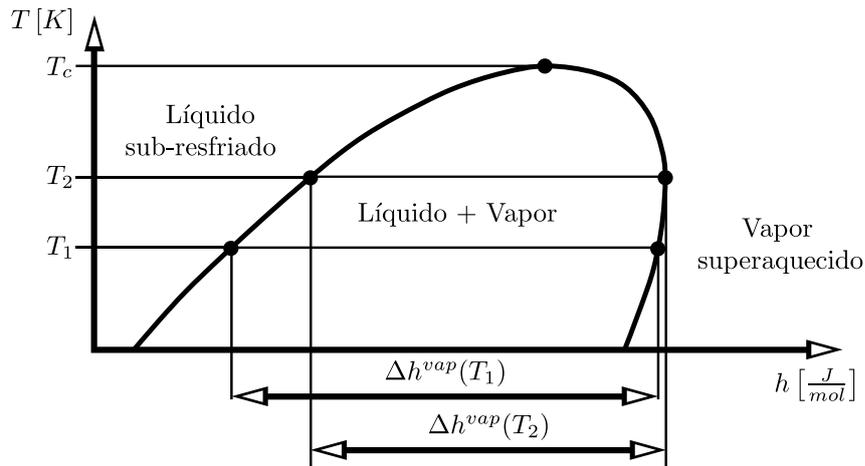


Figura 3.3: Representação esquemática do comportamento de h versus T para uma substância real.

3.3 Estimação de parâmetros

Para a calibração dos parâmetros do modelo F-SAC+Disp, Q_k^+ , σ_k^+ , Q_k^- , δ^0 e δ_T , foram utilizados dados de IDAC previamente coletados para os trabalhos de Soares e Gerber (2013) e Soares et al. (2013). Além disto, foram utilizados dados de entalpia de vaporização de componentes puros disponíveis em Chickos (2003).

A função objetivo (OF) utilizada neste trabalho segue o mesmo formato da de Possani et al. (2014):

$$OF = AAD_{\gamma^\infty} + AARD_{\Delta h^{vap}} \quad (3.12)$$

onde $AARD$ (*Average Absolute Relative Deviation*) e AAD (*Average Absolute Deviation*) são calculados por:

$$AAD_{\gamma^\infty} = \frac{1}{NP} \sum_i^{NP} |\gamma_{i,\text{exp}}^\infty - \gamma_{i,\text{calc}}^\infty| \quad (3.13)$$

$$AARD_{\Delta h^{vap}} = \frac{1}{NP} \sum_i^{NP} \frac{|\Delta h_{i,\text{exp}}^{vap} - \Delta h_{i,\text{calc}}^{vap}|}{\Delta h_{i,\text{exp}}^{vap}} \quad (3.14)$$

Para minimizar a função objetivo dada pela Equação 3.12, utilizou-se o algoritmo de busca local simplex (Nelder-Mead). O algoritmo em questão foi escolhido

por ser um método de otimização robusto e que não requer derivadas, uma vez que o modelo F-SAC é altamente não-linear e depende de um cálculo iterativo, apresentando grande dificuldade para obtenção de derivadas analíticas.

As restrições do modelo para o algoritmo de otimização são:

- $Q_k^+, Q_k^-, \sigma_k^+ \geq 0$;
- $\sigma_k^+ \leq \sigma_k^{max}$
- $\sigma_k^- \geq -\sigma_k^{max}$

onde $\sigma_k^{max} = 0,025 \text{ e}/\text{Å}^2$. Além disso, restringe-se parâmetros que gerem um perfil- σ com valores de áreas negativas para as substâncias, embora o perfil- σ dos segmentos seja permitido. As restrições de desigualdade aparecem no algoritmo na forma de penalidades, ou seja, o conjunto de parâmetros que viola alguma restrição *não calcula* a função objetivo pela Equação 3.12, apenas assinala um valor elevado para esta, de modo que o algoritmo de otimização evite tal região de parâmetros.

Como o modelo considerado é altamente não linear, espera-se que o problema de estimação de parâmetros apresente múltiplos mínimos. Desta forma, não é possível estimar todos os parâmetros com todos os dados experimentais de uma só vez, devido a não convergência do algoritmo. Uma possível causa para essa não convergência pode ser atribuída ao otimizador implementado, que não consegue lidar com problemas de muitos parâmetros, e, principalmente, a grande complexidade do problema.

Para superar algumas das dificuldades desta etapa, os parâmetros foram otimizados em pequenos conjuntos, ou seja, poucos grupos de cada vez, alternando o tipo de dados experimentais assim como a seleção dos mesmos. Por exemplo, uma das diversas maneiras de obter parâmetros válidos é a utilização apenas de dados de IDAC para uma primeira aproximação dos valores referentes à distribuição de cargas, os parâmetros eletrostáticos, isso mantendo os demais fixos. Uma vez obtidos estes valores, é possível fixá-los e otimizar os parâmetros referentes à dispersão, em conjunto com dados de IDAC e Δh^{vap} . Por último, refinar os parâmetros encontrados selecionando diferentes dados experimentais. Posteriormente, se necessário, pode-se ainda estimar melhores valores para a área de cada grupo. Fazendo este processo de forma repetida

até o momento em que a estimação obteve parâmetros que permitissem uma boa correlação com os dados experimentais. Cada procedimento de estimação leva, em média, 20 minutos para finalizar, entretanto este tempo pode variar muito dependendo dos componentes envolvidos. Além disso, é necessário o trabalho de análise dos resultados, através das figuras dos dados experimentais contra os calculados, para inferir se o conjunto de parâmetros gerou resultados melhores do que os anteriores.

A Figura 3.4 mostra a tela principal da interface gráfica F-SAC *Optimizer*, escrita na linguagem computacional JAVA. Esta interface foi criada pelo grupo de pesquisa em paralelo ao desenvolvimento do modelo F-SAC e tornou-se imprescindível para a obtenção dos parâmetros do modelo e verificação dos resultados. Neste trabalho esta ferramenta foi estendida pelo autor para que fosse possível comportar, além de dados de γ^∞ , LLE e VLE, dados de Δh^{vap} .

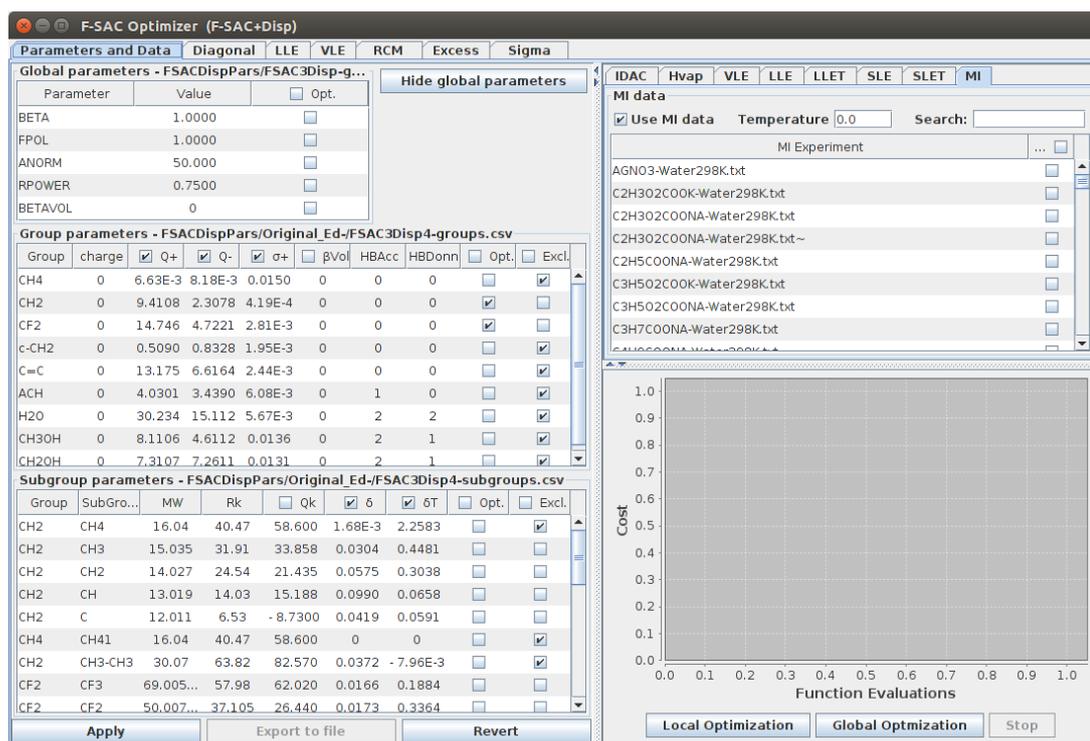


Figura 3.4: Tela inicial do F-SAC *Optimizer*.

O F-SAC *Optimizer* é composto por duas abas chave, sendo que na principal (aba *Parameters and Data*) é possível escolher quais parâmetros serão estimados e quais experimentos serão utilizados. No painel da esquerda são colocados todos os parâmetros do modelo, os quais podem ser estimados utilizando os diversos dados experimentais

apresentados no painel da direita, parte superior. No painel da direita, parte inferior, é possível acompanhar a evolução da função objetivo durante as iterações; com isso, pode-se avaliar se realmente houve alguma melhora nos resultados.

A aba *Diagonal* apresenta os resultados de IDAC Δh^{vap} , VLE e LLE. Para os dados de IDAC, é mostrado o *logaritmo natural* do IDAC calculado pelo modelo *versus* o *logaritmo natural* do IDAC experimental. Para os dados de Δh^{vap} , é mostrado o próprio valor da propriedade, calculado pelo modelo *versus* o dado experimental em KJ/mol. Para os dados de VLE, é mostrada a pressão do sistema calculada pelo modelo *versus* pressão experimental em MPa. Para LLE, é mostrado o *logaritmo natural* da fração molar calculada pelo modelo *versus* o *logaritmo natural* da fração molar experimental. Por fim, as demais abas são para aplicações específicas, principalmente para a inspeção mais detalhada do modelo como por exemplo a construção de diagramas de equilíbrio tanto de LLE quanto de VLE, verificação do perfil- σ gerado pelo modelo e propriedades de excesso.

3.4 Cálculo de VLE para misturas binárias

Para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor, em sistemas em pressões baixas ou moderadas, o vapor foi assumido como um gás ideal, seguindo a Lei de Raoult modificada:

$$Py_i = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (3.15)$$

onde P é a pressão; x_i e y_i são as frações molares da substância i na fase líquida e vapor respectivamente; γ_i o coeficiente de atividade da substância i na fase líquida, representando a não idealidade da mistura; P_i^{sat} a pressão de saturação do componente i quando puro.

Para esta situação, foi implementado um cálculo de ponto de bolha, onde x_i e a temperatura do sistema foram definidos com base nos dados experimentais para o cálculo do valor de γ_i . Uma vez obtido esse valor, é aplicado na Equação 3.15, sabendo que $\sum_i y_i = 1$, a pressão do sistema é calculada e é possível então obter os valores de y_i , como pode ser observado na Figura 3.5.

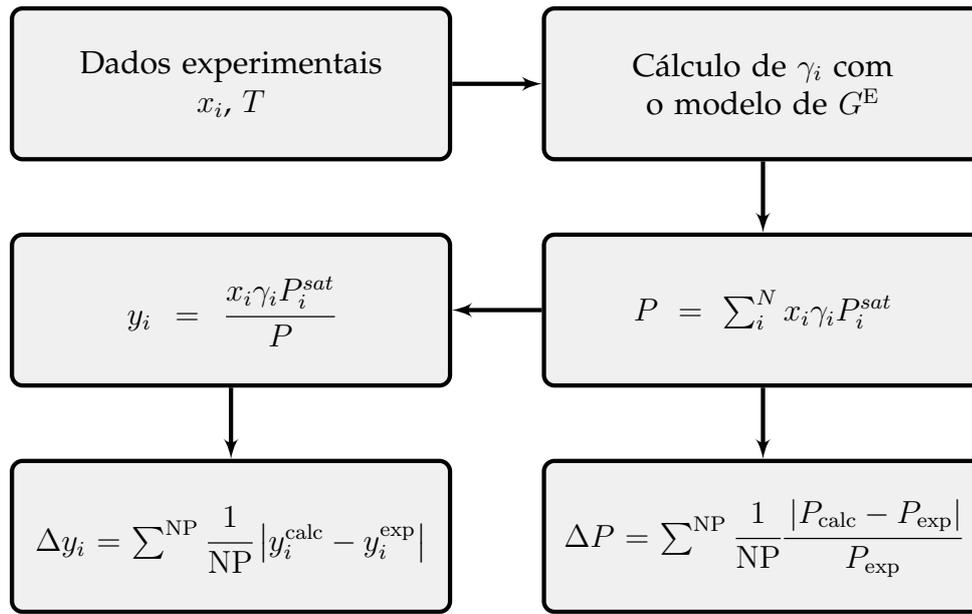


Figura 3.5: Fluxograma para o cálculo do equilíbrio líquido vapor e desvios da pressão e composição do vapor de sistemas em baixas pressões.

Para o cálculo de VLE em sistemas de alta pressão, a consideração de gás ideal não é mais apropriada. Assim, o equilíbrio é calculado com o uso do coeficiente de fugacidade dos componentes nas fases líquida ($\hat{\phi}_i^l$) e vapor ($\hat{\phi}_i^v$) pelo método $\phi - \phi$:

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad (3.16)$$

Os coeficientes de fugacidade foram calculados com a equação de estado SRK com a contribuição de Mathias-Copeman acoplada ao modelo F-SAC+Disp por intermédio da regra de mistura SCMR.

O método iterativo utilizado para a solução do problema $\phi - \phi$ é demonstrado na Figura 3.6, onde:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v} \quad (3.17)$$

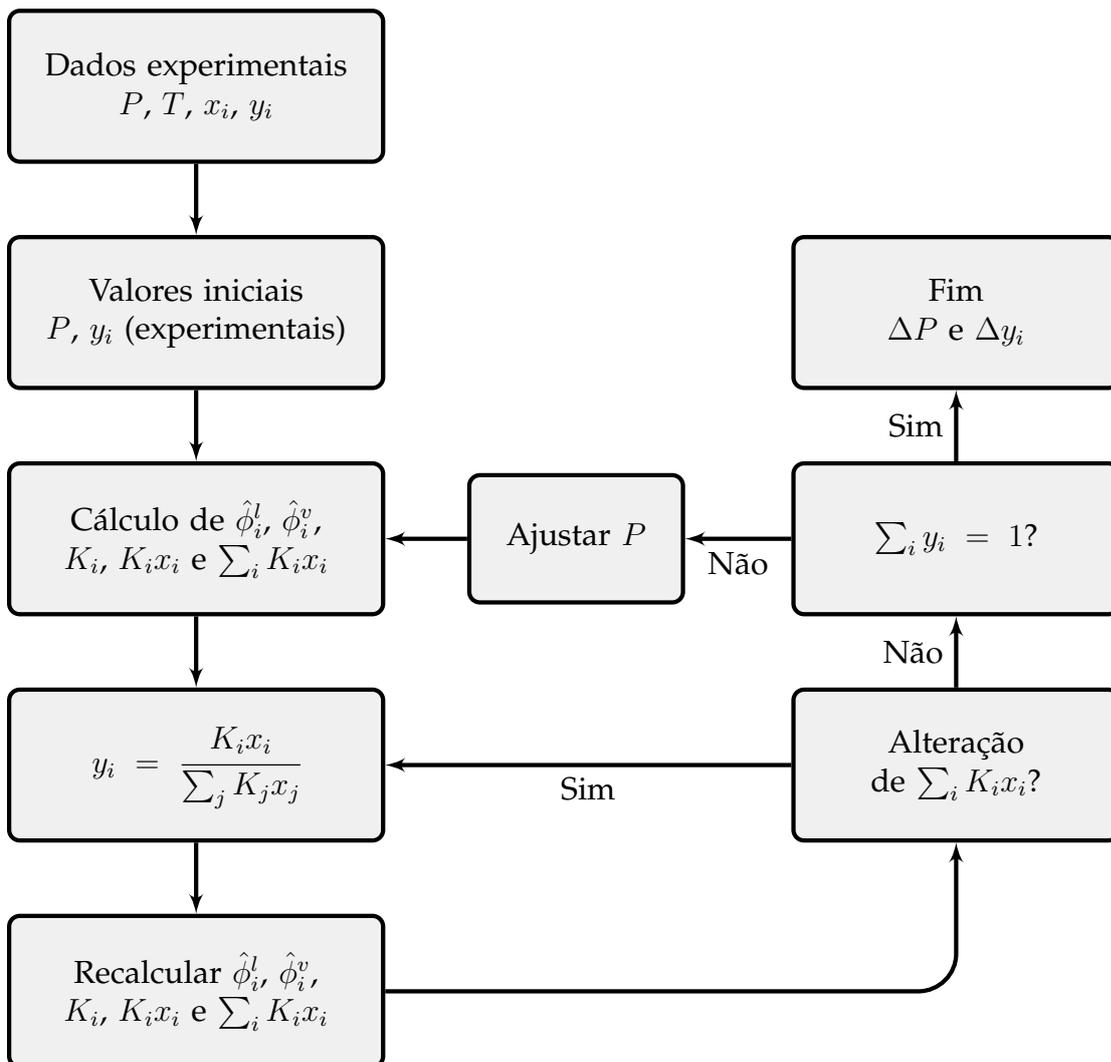


Figura 3.6: Fluxograma para o cálculo do equilíbrio líquido vapor de sistemas em altas pressões mantendo constante x_i e T .

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Conforme mencionado, neste trabalho foram utilizados apenas dados de IDAC e Δh^{vap} de componentes puros para a estimação dos parâmetros do modelo F-SAC+Disp. No total, foram 756 pontos experimentais descritos na Tabela 4.1 e apresentados com detalhes no Apêndice A.

Tabela 4.1: Resumo dos dados experimentais utilizados neste trabalho para a estimação de parâmetros do modelo F-SAC+Disp.

| Experimento | NP | Componentes | Sistemas |
|------------------|-----|-------------|----------|
| IDAC | 543 | 51 | 293 |
| Δh^{vap} | 191 | 57 | |

Com os dados experimentais citados na Tabela 4.1 foram estimados 45 parâmetros de grupos e subgrupos. Uma vez que não foram consideradas substâncias que formam ligação de hidrogênio, nenhum parâmetro de interação binária foi estimado. Os parâmetros eletrostáticos (Q_k^+ , Q_k^- e σ_k^+) para os grupos foram determinados em conjunto com os novos parâmetros de dispersão (δ^0 e δ_T) para os subgrupos e são apresentados na Tabela 4.2.

A área total Q_k e o volume R_k de cada subgrupo **não foram determinados por estimação**. Os valores apresentados são resultados obtidos pelo método COSMO, segundo a metodologia apresentada em Gerber (2012). Por exemplo, para o subgrupo CH_2 , foram, subtraídos os valores de área e volume entre n -hexano e n -pentano. Uma

vez que a única diferença entre estas duas moléculas é uma unidade de CH_2 , o valor obtido é correspondente ao subgrupo em questão. Com os valores obtidos para CH_2 , é possível calcular Q_k e R_k do subgrupo CH_3 simplesmente fazendo a diferença entre n -pentano e $3(\text{CH}_2)$ e dividindo este valor por 2, uma vez que esta molécula é formada por $[2(\text{CH}_3) + 3(\text{CH}_2)]$, e assim sequencialmente até que todos os subgrupos necessários sejam calculados.

O parâmetro β_k proposto por Possani et al. (2014) não foi considerado, permanecendo igual a 0, e portanto, não será apresentado, assim como os parâmetros referentes à interação binária de ligação de hidrogênio. Nenhum dos parâmetros globais do modelo F-SAC previamente publicados foram alterados neste trabalho.

Tabela 4.2: Parâmetros do modelo F-SAC+Disp estimados neste trabalho. Parâmetros de volume e área R_k e Q_k foram obtidos diretamente de cálculos COSMO.

| Grupo | Eletrostático ^a | | | Subgrupo | COSMO | | Dispersão ^a | |
|---------------------|----------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------------|---------------|
| | $Q_k^+/\text{Å}^2$ | $Q_k^-/\text{Å}^2$ | $\sigma_k^+/e\text{nm}^{-2}$ | | $R_k/\text{Å}^3$ | $Q_k/\text{Å}^2$ | δ^0 | δ_{TK} |
| CH_2 | 9,4108 | 2,3078 | 0,0419 | CH_3 | 31,91 | 33,86 | 0,0304 | 0,4481 |
| | | | | CH_2 | 24,54 | 21,44 | 0,0575 | 0,3038 |
| | | | | CH | 14,03 | 15,19 | 0,0990 | 0,0658 |
| | | | | C | 6,53 | -8,73 | 0,0419 | 0,0591 |
| CF_2 | 14,7465 | 4,7221 | 0,2808 | CF_3 | 57,98 | 62,02 | 0,0166 | 0,1884 |
| | | | | CF_2 | 37,11 | 26,44 | 0,0173 | 0,3364 |
| | | | | CF | 8,86 | -26,82 | 0,0271 | 0,1413 |
| c- CH_2 | 0,5782 | 0,9331 | 0,2769 | c- CH_2 | 24,12 | 24,22 | 0,0499 | 0,3245 |
| | | | | c- CH | 16,21 | 8,86 | 0,1371 | 0,5237 |
| | | | | c- $\text{CH}_2(5)^b$ | 24,25 | 25,92 | 0,0448 | 0,1424 |
| $\text{C}=\text{C}$ | 7,4666 | 7,9029 | 0,0004 | $\text{CH}_2=\text{CH}$ | 48,16 | 61,22 | 0,0378 | 0,3374 |
| | | | | $\text{CH}=\text{C}$ | 28,54 | 33,91 | 0,0865 | 1,9474 |
| | | | | c- $\text{CH}=\text{CH}$ | 36,86 | 42,37 | 0,0393 | 0,2071 |
| ACH | 8,8928 | 11,3638 | 0,4420 | ACH | 19,26 | 21,02 | 0,0406 | 0,3054 |
| | | | | AC | 10,89 | 7,28 | 0,1858 | 0,0000 |

^a Parâmetros estimados

^b Ciclo-pentano

Os dados utilizados neste trabalho englobam: hidrocarbonetos lineares e ramificados, onde os grupos utilizados são CH_3 , CH_2 , CH e C ; hidrocarbonetos cíclicos,

responsáveis pelos grupos $c\text{-CH}_2$, $c\text{-CH}$ e $c\text{-CH}_2(5)$, fazendo a ressalva de que o grupo $c\text{-CH}_2(5)$ corresponde ao ciclo-pentano, devido à diferença entre os ângulos formados pelos carbonos na molécula, já estudado por Possani et al. (2014); alcenos, responsáveis pelos grupos $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{C}$ e $c\text{-CH}=\text{CH}$; compostos aromáticos, ACH e AC; por fim, perfluorocarbonos, lineares e ramificados para os grupos CF_3 , CF_2 e CF .

Os resultados de correlação e predição do modelo F-SAC+Disp foram comparados, quando possível, com os modelos: UNIFAC (Do) (JAKOB et al., 2006), UNIFAC (PSRK) (HORSTMANN et al., 2005) e com as primeiras versões do modelo F-SAC: F-SAC-1 (SOARES; GERBER, 2013; SOARES et al., 2013) e F-SAC-2 (POSSANI et al., 2014) para os dados de IDAC.

Para dados de VLE em pressões baixas ou moderadas o modelo UNIFAC (PSRK) foi excluído das comparações, por não ser indicado para estes casos. Em sistemas de médias e altas pressões, o modelo F-SAC+Disp foi acoplado com a EoS SRK-MC (EoS de Soave (1972) com a contribuição de Mathias e Copeman (1983)), utilizando a regra de mistura SCMR (STAUDT; SOARES, 2012). Nos casos de alta pressão o modelo UNIFAC (Do) foi desconsiderado e o modelo PSRK foi utilizado para comparação.

A Tabela 4.3 apresenta o resumo geral das comparações entre os dados experimentais e os modelos F-SAC+Disp, F-SAC-1, F-SAC-2, UNIFAC (Do) e UNIFAC (PSRK). Aqui, os dados de VLE estão separados em dados de alta e baixa pressão, como AP e BP respectivamente.

Tabela 4.3: Número total de pontos (NP), R^2 e desvios médios obtidos neste trabalho para os modelos F-SAC+Disp, F-SAC-1, F-SAC-2, UNIFAC (Do) e UNIFAC (PSRK).

(a) Modelos do tipo F-SAC

| | | F-SAC+Disp | | | F-SAC-1 | | | F-SAC-2 | | |
|------------------|----|------------|--------|---------------------|---------|--------|---------------------|---------|--------|---------------------|
| | | NP | R^2 | AA(R)D ^a | NP | R^2 | AA(R)D ^a | NP | R^2 | AA(R)D ^a |
| IDAC | | 543 | 0,9692 | 0,0855 | 509 | 0,9311 | 0,0514 | 543 | 0,9516 | 0,0985 |
| VLE ^b | BP | 1121 | 0,9978 | 0,0238 | 1024 | 0,9984 | 0,0204 | 1024 | 0,9987 | 0,0153 |
| | AP | 260 | 0,9881 | 0,0569 | 260 | 0,9976 | 0,0268 | 260 | 0,9992 | 0,0118 |
| Δh^{vap} | | 191 | 0,9796 | 0,0388 | | | | | | |
| C_P^l | | 141 | 0,9701 | 0,0722 | | | | | | |

^a AAD para IDAC ; AARD para Δh^{vap} , C_P^l e VLE

^b Desvio relativo à pressão; Dados não utilizados no processo de estimação de parâmetros do modelo F-SAC+Disp

(b) Modelos do tipo UNIFAC

| | | UNIFAC (Do) | | | UNIFAC (PSRK) | | |
|------------------|----|-------------|--------|---------------------|---------------|--------|---------------------|
| | | NP | R^2 | AA(R)D ^a | NP | R^2 | AA(R)D ^a |
| IDAC | | 537 | 0,9656 | 0,0610 | 537 | 0,7546 | 0,1749 |
| VLE ^b | BP | 1116 | 0,9986 | 0,0153 | | | |
| | AP | | | | 260 | 0,9420 | 0,0151 |

^a AAD para IDAC ; AARD para VLE

^b Desvio relativo à pressão

4.1 Resultados de IDAC

Os resultados de IDAC para misturas atérmicas de alcanos lineares e ramificados, o objetivo principal deste trabalho, podem ser observados na Figura 4.1. Também foram comparadas misturas de alcano + perfluorocarbonos na Figura 4.2, substâncias apolares onde também é relevante o efeito da dispersão. Os demais sistemas estão representados nas Figuras 4.3 e 4.4. Nas Figuras 4.1–4.4, as linhas tracejadas acima e abaixo da diagonal representam, respectivamente, o desvio positivo e negativo de 1 unidade de logaritmo natural. A Tabela 4.4 resume os respectivos desvios.

Tabela 4.4: Resumo dos $AAD_{\gamma\infty}$ para os sistemas estudados.

| Modelo | Figura 4.1 | | Figura 4.2 | | Figura 4.3 | | Figura 4.4 | | Média |
|---------------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|--------|
| | NP | AAD | NP | AAD | NP | AAD | NP | AAD | |
| F-SAC+Disp | 211 | 0,0300 | 40 | 0,0897 | 209 | 0,1521 | 117 | 0,0526 | 0,0811 |
| F-SAC-1 | 231 | 0,0262 | - | — | 212 | 0,0670 | 123 | 0,0667 | 0,0533 |
| F-SAC-2 | 211 | 0,0339 | - | — | 209 | 0,1537 | 117 | 0,0604 | 0,1616 |
| UNIFAC (Do) | 211 | 0,0253 | 40 | 0,3236 | 209 | 0,0445 | 111 | 0,0608 | 0,1136 |
| UNIFAC (PSRK) | 211 | 0,2180 | 40 | 0,2017 | 209 | 0,1703 | 111 | 0,0634 | 0,1633 |

Conforme é possível observar, os resultados do modelo F-SAC+Disp apresentaram boa correlação com os dados experimentais. Na Figura 4.1, o modelo apresenta um resultado muito similar ao modelo UNIFAC, embora com um desvio um pouco maior. Apesar desta pequena diferença, deve-se levar em conta a capacidade do modelo F-SAC+Disp de calcular o Δh^{vap} para estas substâncias puras, algo não atingido pelas variantes do UNIFAC e nem pelas versões anteriores do F-SAC.

Para misturas de perfluorocarbonos e alcanos o modelo F-SAC+Disp demonstrou uma boa correlação com os dados experimentais, visíveis na Figura 4.2, e o menor valor para $AAD_{\gamma\infty}$ dos modelos comparados, inclusive melhor que os valores do modelo UNIFAC (Do), que utiliza parâmetros binários para todas as misturas. Nesta figura, os modelos F-SAC-1 e F-SAC-2 não são apresentados devido à falta de parâmetros para a representação das moléculas de perfluorocarbonos.

Para misturas de hidrocarbonetos aromáticos é possível observar, na Figura 4.3, um leve desvio sistemático nos modelos F-SAC+Disp, F-SAC-2 e UNIFAC (PSRK). Também é possível notar nesta figura dois grupos distintos de pontos, onde os pontos com valores menores de 0,25 representam de forma predominante as misturas onde o componente aromático está em diluição infinita (soluto); valores maiores representam a situação inversa, onde os aromáticos são os solventes da mistura.

Na Figura 4.4 são apresentados os resultados de IDAC para misturas que contêm alcenos e ciclo-alcanos. Neste caso é possível observar uma boa correlação dos modelos com os dados experimentais, mostrando que não houve alteração significativa nos resultados do modelo com a introdução do termo de dispersão no modelo

F-SAC+Disp quando comparado com as versões anteriores do mesmo.

Os resultados de IDAC mostraram, de modo geral, uma melhora com relação ao modelo que deu origem ao F-SAC+Disp, o modelo F-SAC-2. Apesar de não obter resultados superiores quando comparado ao modelo F-SAC-1, o modelo deste trabalho ainda tem a capacidade de calcular com boa acuracidade valores de Δh^{vap} , como apresentado a seguir.

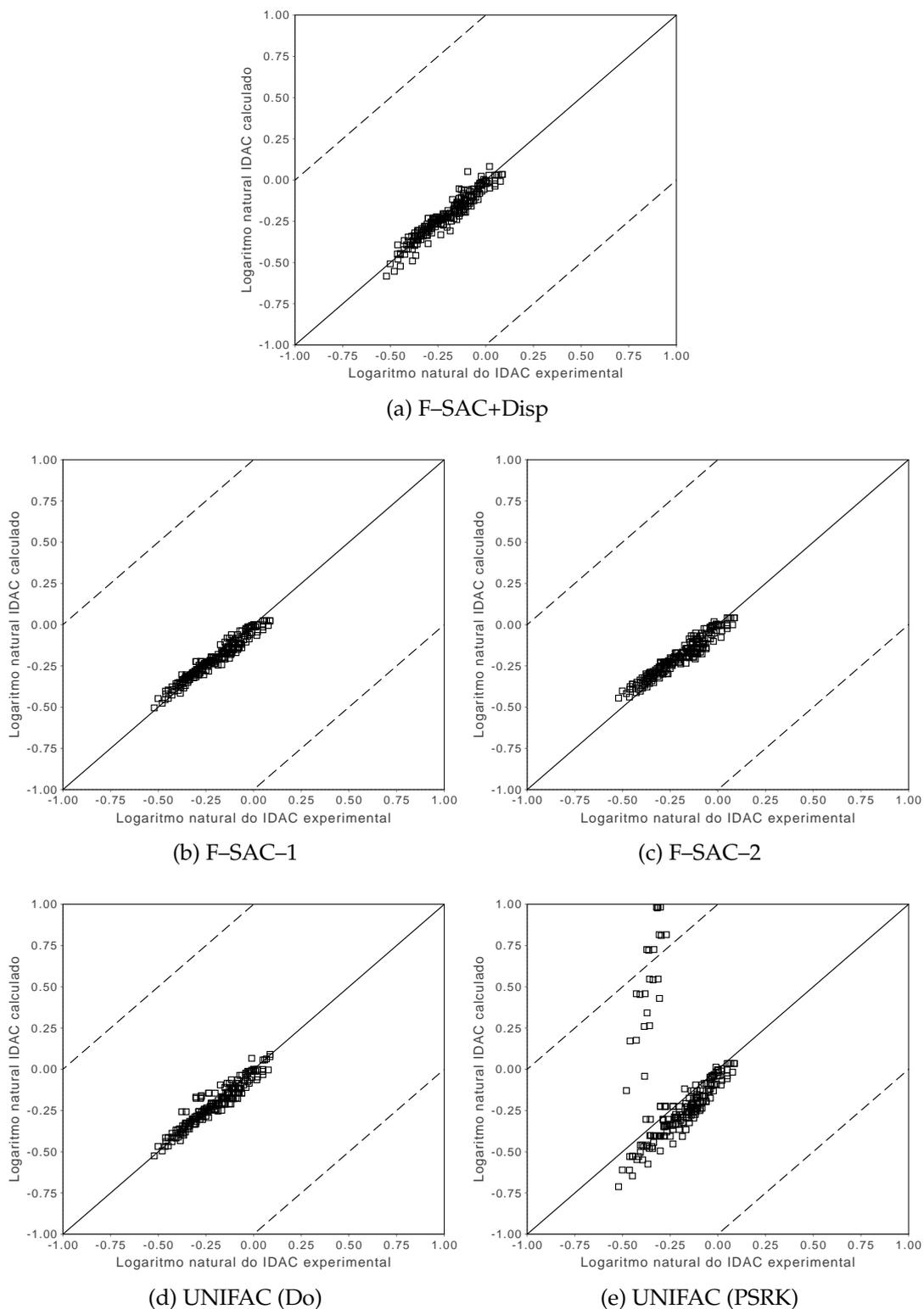
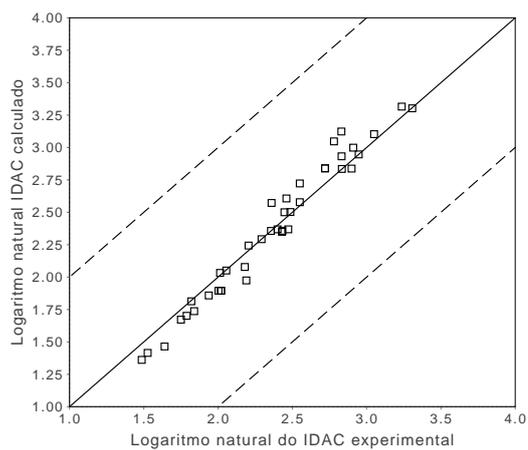
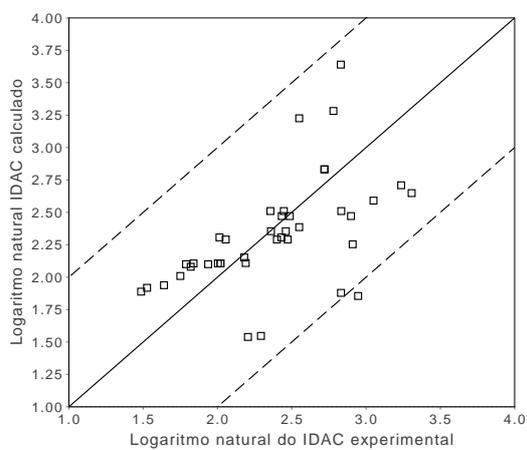


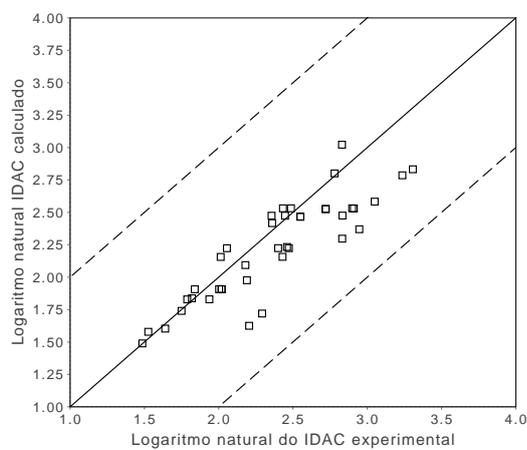
Figura 4.1: Logaritmo natural do IDAC experimental *versus* o logaritmo natural do IDAC calculado para misturas atérmicas de alcanos lineares e ramificados.



(a) F-SAC+Disp



(b) UNIFAC (Do)



(c) UNIFAC (PSRK)

Figura 4.2: Logaritmo natural do IDAC experimental *versus* o logaritmo natural do IDAC calculado para misturas de perfluorocarbonos + alcanos lineares e ramificados.

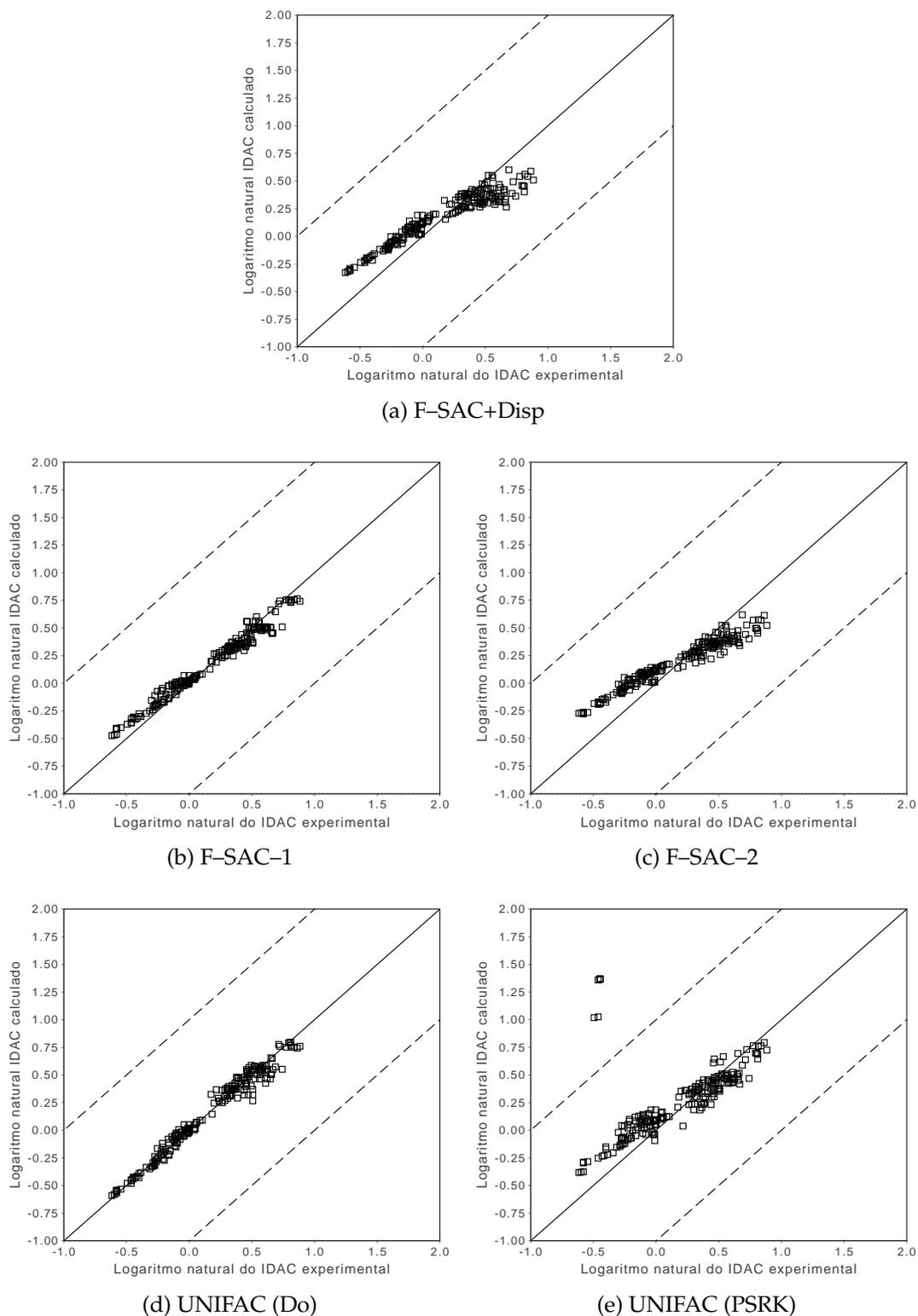


Figura 4.3: Logaritmo natural do IDAC experimental *versus* o logaritmo natural do IDAC calculado para misturas de hidrocarbonetos e aromáticos.

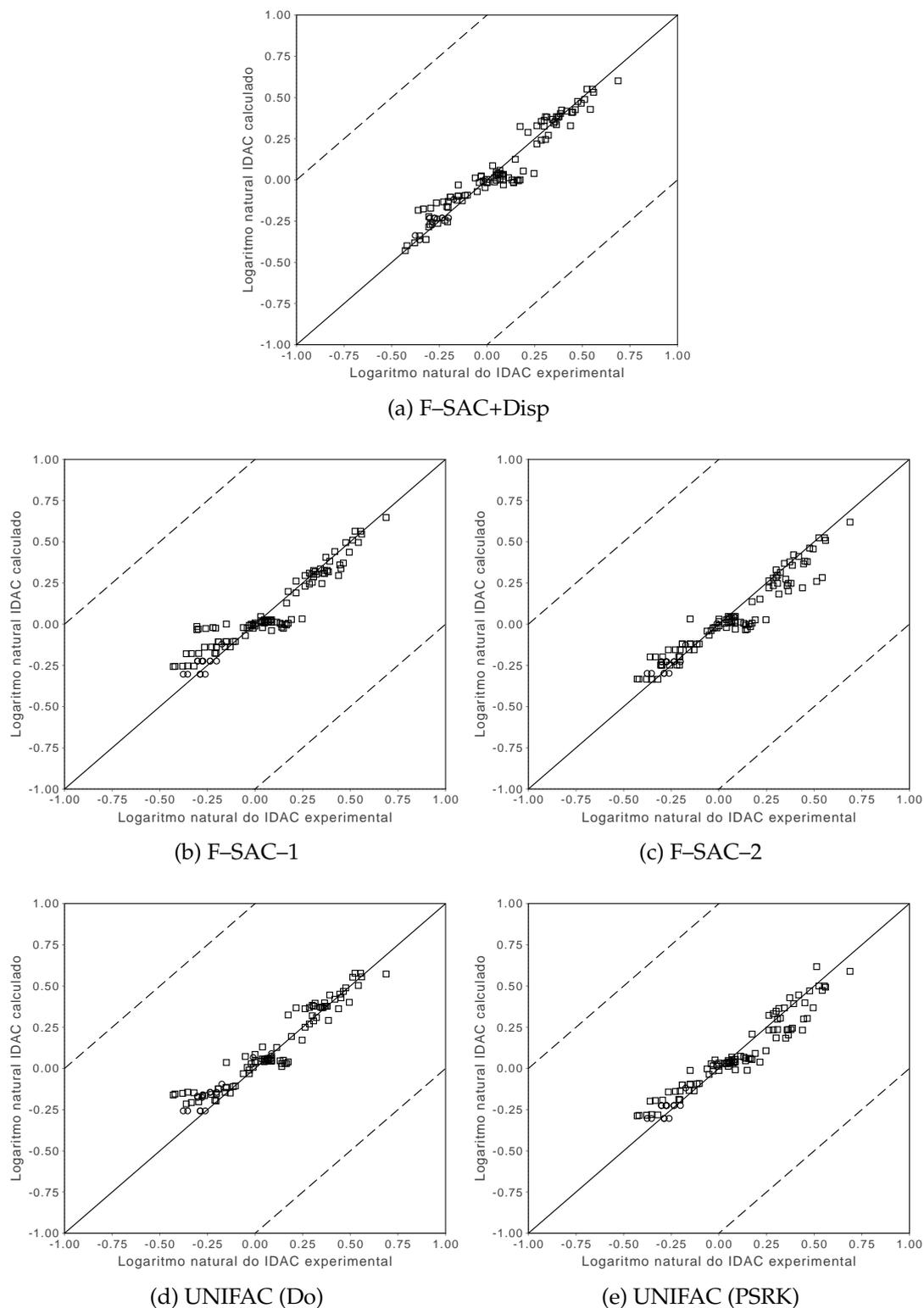
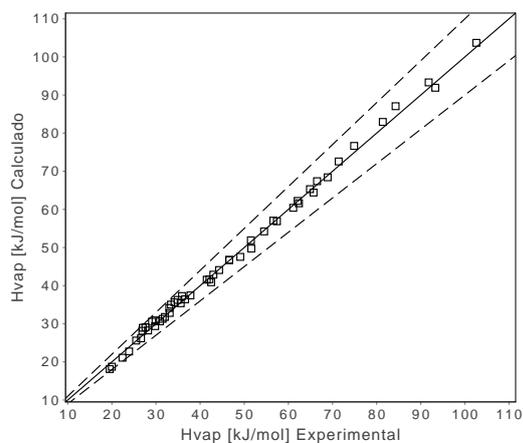


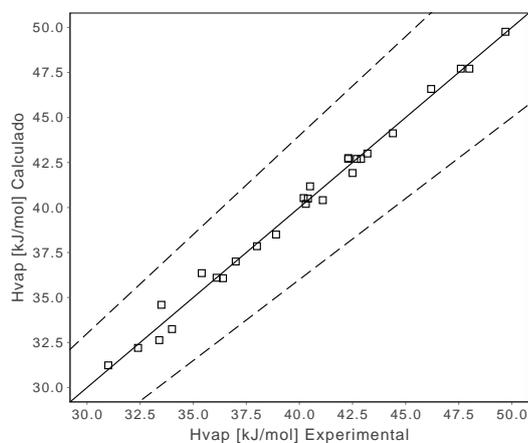
Figura 4.4: Logaritmo natural do IDAC experimental *versus* o logaritmo natural do IDAC calculado para misturas de hidrocarbonetos e alenos e ciclo-alcenos.

4.2 Resultados de Δh^{vap}

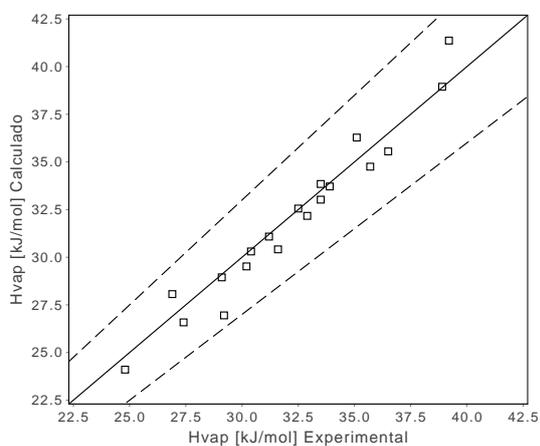
Estão apresentados na Figura 4.5 os resultados de Δh^{vap} para diferentes tipos de substâncias calculados apenas com o modelo F-SAC+Disp. Nesta figura, as linhas tracejadas representam um erro percentual de 10% positivo e negativo. Aqui é possível notar uma excelente correlação com os dados experimentais, algo que não havia sido atingido até o momento utilizando um modelo de coeficiente de atividade. Na Figura 4.5-(a) estão apresentados os resultados de correlação para os mesmos componentes da Figura 3.2.



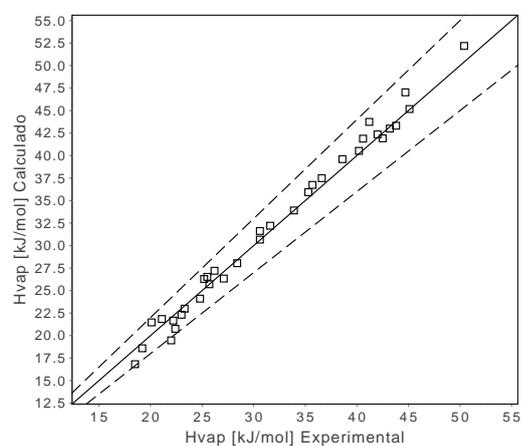
(a) Atérmicas



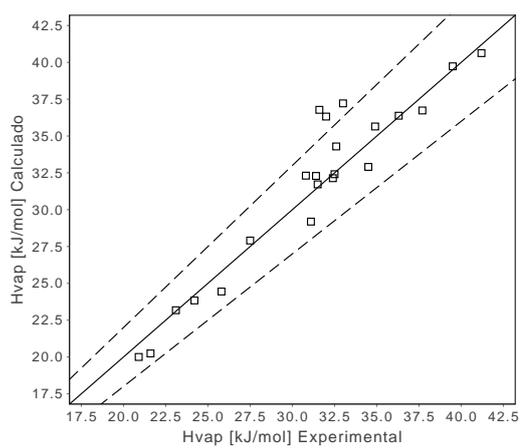
(b) Aromáticos



(c) Ciclo-alcenos



(d) Alcenos



(e) Perfluorocarbonos

Figura 4.5: Entalpia de vaporização experimental de componentes puros *versus* o valor calculado pelo modelo para diversas substâncias.

Estes resultados mostram-se ainda mais interessantes se lembrarmos que os modelos do tipo UNIFAC não são capazes de calcular a diferença de energia entre o estado líquido e vapor de um componente puro. Os modelos que são variantes do COSMO-RS ou COSMO-SAC encontram valores muito próximos de zero para o caso de substâncias atéricas, como pode ser visto na Figura 4.6. Por este motivo, a comparação de Δh^{vap} obtido com o F-SAC+Disp e outros modelos não se torna válida e foi feita apenas para demonstração no caso das substâncias atéricas.

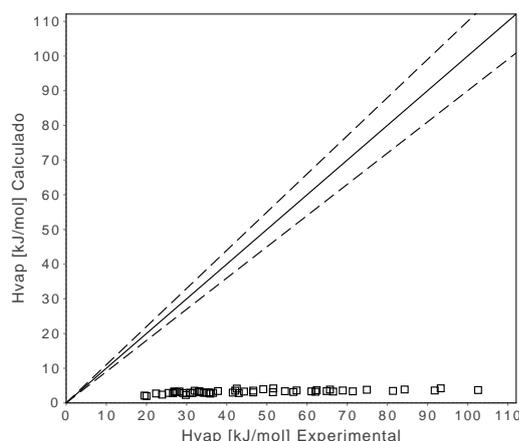


Figura 4.6: Entalpia de vaporização experimental de componentes puros *versus* o valor calculado pelo modelo COSMO-SAC para substâncias atéricas.

A análise destes resultados mostra que o modelo proposto é promissor, inclusive pelo fato de ter os seus parâmetros estimados utilizando apenas dados de IDAC e Δh^{vap} . Os resultados que seguem, a partir deste ponto, são inteiramente preditivos, ou seja, nenhum dos dados foram utilizados na estimação dos parâmetros

4.2.1 Predições de C_P^l

Como dito anteriormente, o modelo se mostrou muito promissor por sua capacidade de correlação entre dados de IDAC concomitante à capacidade de calcular a entalpia de vaporização de componentes puros com a acuracidade desejada para os padrões utilizados na engenharia. Através da relação (vide Seção 3.2):

$$\Delta C_P^{vap} = \frac{\partial (\Delta h^{vap})}{\partial T} \quad \longrightarrow \quad C_P^l = C_P^v - \Delta C_P^{vap}$$

temos também a possibilidade do cálculo da capacidade calorífica da fase líquida de componentes puros, se conhecida a capacidade calorífica do vapor.

Os resultados para C_P^l apresentados aqui são totalmente preditivos, obtidos de dados de Δh^{vap} em diversas temperaturas para os mesmos tipos de componentes na etapa de estimação dos parâmetros. Para o C_P^v foram utilizadas correlações dependentes da temperatura disponíveis na literatura. Na Figura 4.7, podem ser vistos os resultados para a capacidade calorífica dos líquidos. Na Tabela 4.5 são mostrados os valores de R^2 e $AARD$ para as substâncias das Figuras 4.5 e 4.7. Apesar de ocorrer um desvio sistemático em todos os casos, cuja causa ainda deve ser investigada, estes resultados mostram uma capacidade não vista antes em modelos de atividade.

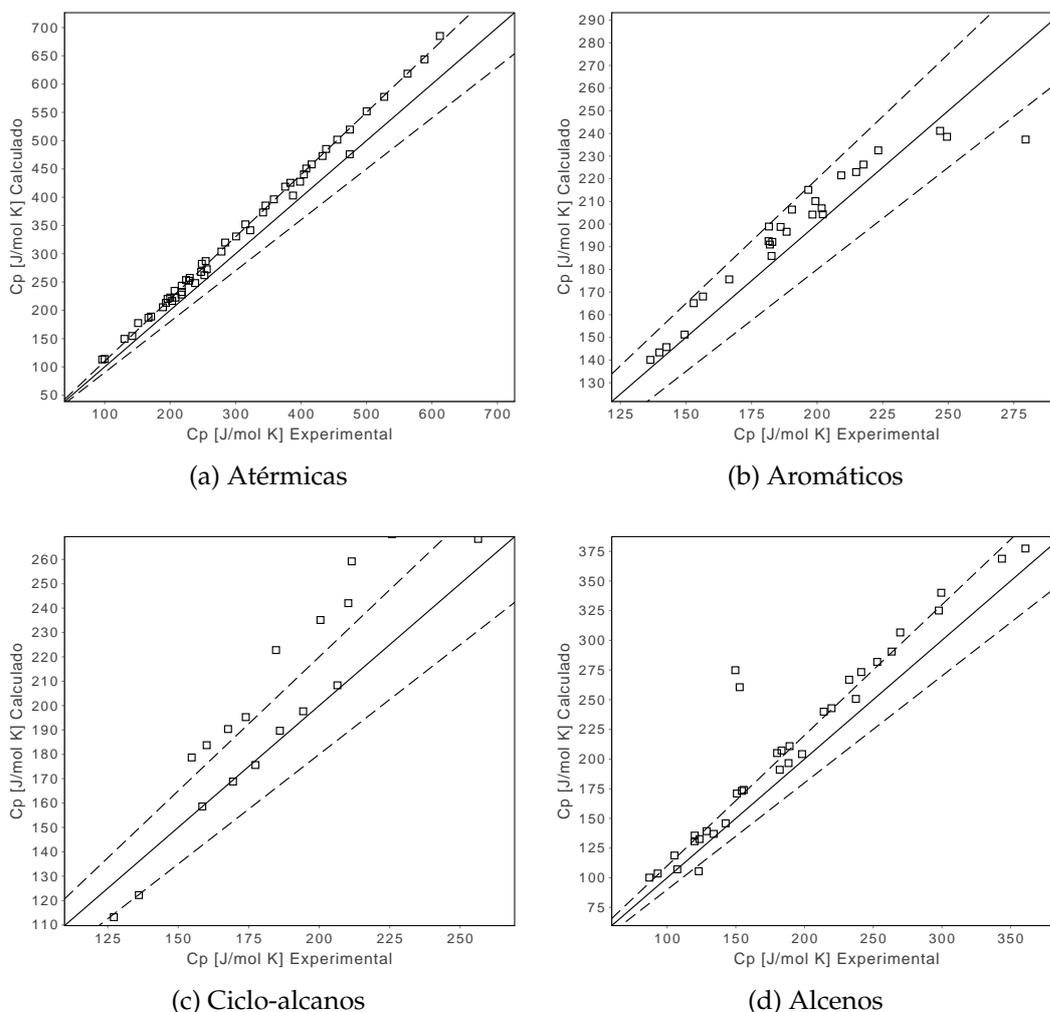


Figura 4.7: Capacidade calorífica da fase líquida (C_P^l) experimental de componentes puros *versus* o valor calculado pelo modelo F-SAC+Disp para diversos componentes.

Tabela 4.5: Resumo dos valores de R^2 e $AARD$ para os sistemas apresentados nas Figuras 4.5 e 4.7.

| | NP | Δh^{vap} | | C_P^l | |
|-------------------|----|------------------|--------|---------|--------|
| | | R^2 | $AARD$ | R^2 | $AARD$ |
| Atérmicas | 52 | 0,9973 | 0,0222 | 0,9498 | 0,0993 |
| Aromáticos | 27 | 0,9910 | 0,0095 | 0,8109 | 0,0509 |
| Ciclo-alcanos | 19 | 0,9457 | 0,0235 | 0,7455 | 0,1039 |
| Alcenos | 34 | 0,9865 | 0,0309 | 0,8048 | 0,1365 |
| Perfluorocarbonos | 22 | 0,8933 | 0,0428 | | |

4.2.2 Predições de h^E

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam dados experimentais de h^E e g^E para misturas de hidrocarbonetos, junto com predições do modelo F-SAC+Disp e do modelo UNIFAC (Do).

Apesar dos valores gerados pelo modelo F-SAC+Disp não acompanharem perfeitamente os valores experimentais, devemos lembrar que estes são predições genuínas, uma vez que estes dados não foram utilizados no processo de estimação. Também é possível notar que o modelo UNIFAC (Do), como a maioria dos modelos de coeficiente de atividade disponíveis atualmente, calculam como zero o valor da entalpia de excesso, h^E , para misturas de hidrocarbonetos. Para obter bons resultados a energia de Gibbs de excesso e consequentemente bons resultados para o equilíbrio líquido-vapor, a entropia de excesso s^E é distorcida, uma vez que:

$$g^E = h^E - T s^E \quad (4.1)$$

É sabido da literatura (KONTOGEORGIS et al., 1994; KATO et al., 2007) que esta distorção no cálculo da entalpia de excesso para sistemas atérmicos, sem a consideração das interações dispersivas, é contrabalanceada pela inclusão de termos adicionais na contribuição entrópica. Um exemplo disso é a inclusão da contribuição de Staverman-Guggenheim na expressão de $\ln \gamma_i^{comb}$ (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975; FREDENSLUND et al., 1975; KONTOGEORGIS et al., 1994), utilizada pela maioria das

variações do modelo UNIFAC. Pode-se perceber que, apesar de ignorar os valores de h^E para os sistemas apresentados nas Figuras 4.8-4.9, o modelo UNIFAC (Do) fornece valores próximos aos experimentais para g^E . Com o F-SAC+Disp, a compensação não ocorre, e o modelo consegue prever o valor das propriedades em excesso de forma coerente com os dados experimentais.

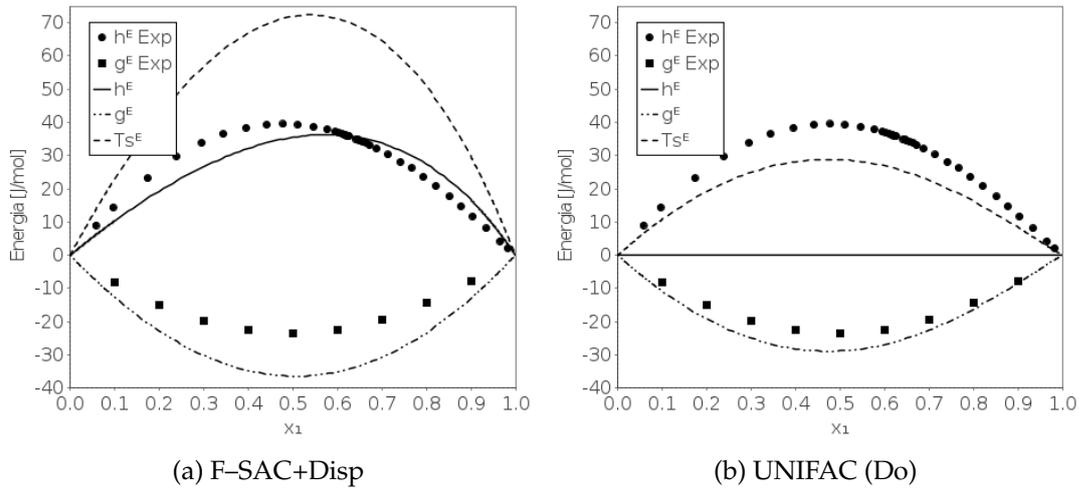


Figura 4.8: Energias de excesso para a mistura de *n*-hexano (1) e *n*-dodecano (2) à 298 K para os modelos F-SAC+Disp e UNIFAC, dados experimentais de Ott et al. (1981).

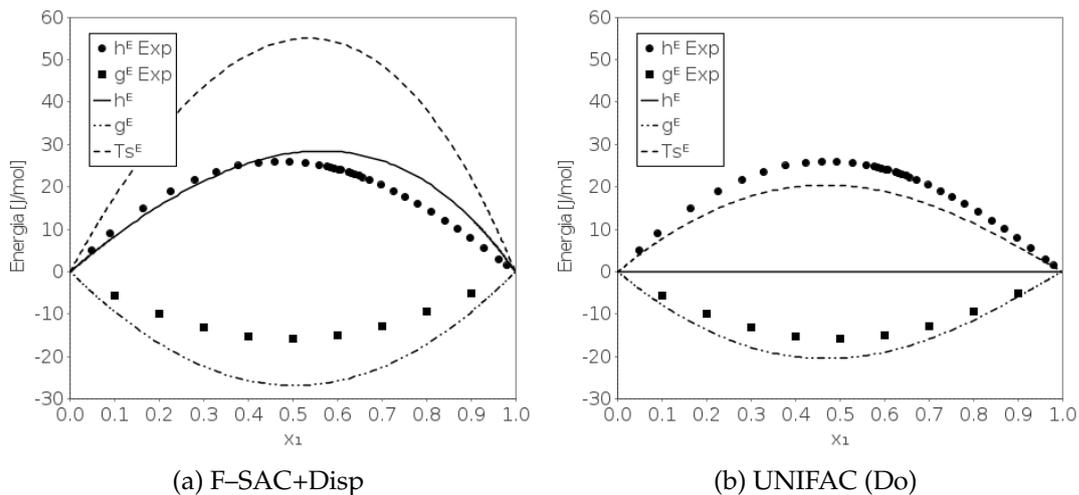


Figura 4.9: Energias de excesso para a mistura de *n*-hexano (1) e *n*-undecano (2) à 298 K para os modelos F-SAC+Disp e UNIFAC, dados experimentais de Marsh et al. (1980).

4.3 Predições de VLE

As predições de equilíbrio líquido–vapor foram utilizados para a verificação do modelo, e se mostram consistentes, como é possível observar na Figura 4.10, onde estão representados diversos sistemas em equilíbrio, incluindo misturas de hidrocarbonetos, aromáticos e perfluorocarbonos, onde as linhas tracejadas representam os desvios de $\pm 10\%$. Nesta figura é possível observar que, com uma tabela de parâmetros estimada apenas utilizando dados de IDAC e Δh^{vap} foi possível prever de forma muito boa o equilíbrio líquido–vapor, tanto em sistemas de baixa e alta pressão. O resumo com todos os desvios dos dados apresentados na Figura 4.10 se encontram no Apêndice A.

Devido ao fato do modelo F–SAC+Disp ser um modelo de atividade, deve ser utilizado com a lei de Raoult modificada, para sistemas de baixa pressão, Figura 4.10-(a). Entretanto quando utilizado em sistemas de alta pressão, Figura 4.10-(b), deve ser combinado à uma equação de estado via uma regra de mistura, como comentado na Subseção 2.2.1. Para este trabalho foi escolhida a EoS de Soave (1972) com a modificação de Mathias e Copeman (1983) via regra de mistura SCMR (STAUDT; SOARES, 2012), (SRK–MC)–SCMR(F–SAC+Disp).

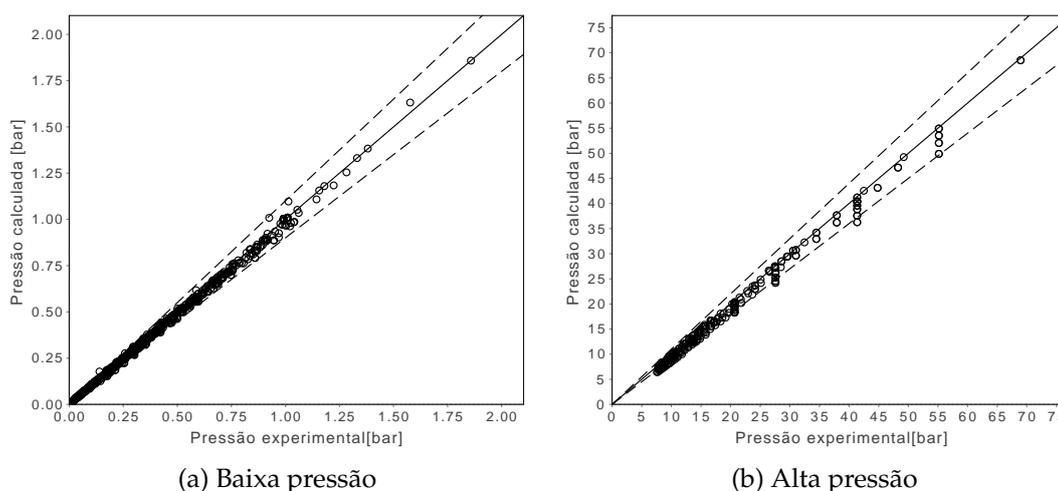


Figura 4.10: Pressão de bolha experimental de sistemas *vs.* calculado pelos modelos: (a) F–SAC+Disp combinado com a lei de Raoult modificada em baixas pressões; (b) (SRK–MC)–SCMR(F–SAC+Disp) em altas pressões.

4.3.1 Sistemas em baixa pressão

Na Figura 4.11 estão representados alguns dos diagramas de VLE de misturas da Figura 4.10-(a). Nesta figura é possível observar que, mesmo no caso da mistura de *n*-perfluorohexano + *n*-hexano, com grande desvio da idealidade, o modelo foi capaz de acompanhar muito bem os dados experimentais, sem que estes tenham sido utilizados na etapa de estimação dos parâmetros.

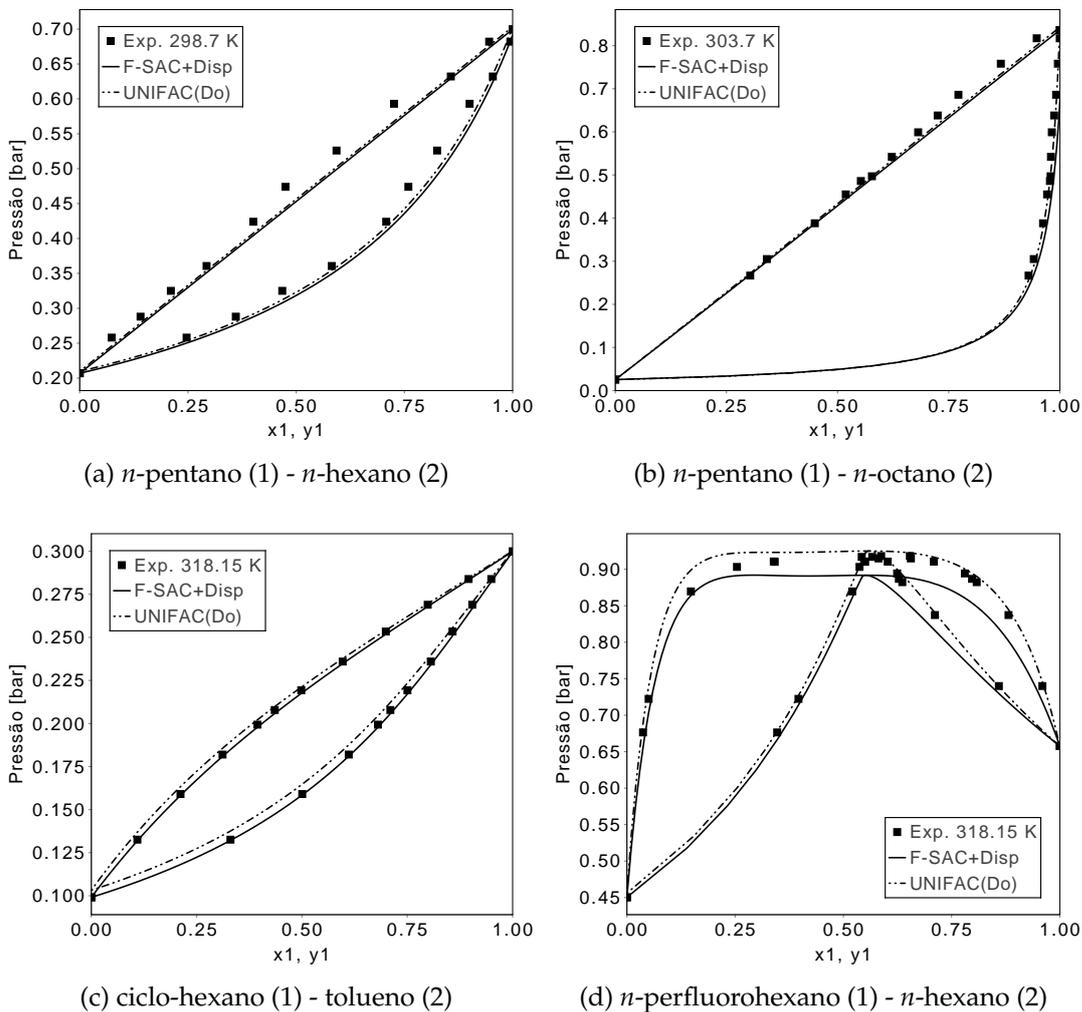


Figura 4.11: Diagrama de equilíbrio líquido–vapor de misturas de hidrocarbonetos em baixa pressão utilizando os modelos F–SAC+Disp e UNIFAC (Do) via Lei de Raoult Modificada. Dados experimentais de Cheric.org (2016), Gaube (1996), Dunlap et al. (1959).

4.3.2 Sistemas em alta pressão

A mesma tabela de parâmetros do modelo F-SAC+Disp estimada com dados de IDAC e Δh^{vap} e utilizada para o cálculo de sistemas em baixa pressão foi aplicada para sistemas em alta pressão. Foi utilizado para comparação deste caso o modelo PSRK, melhor indicado. Na Figura 4.12 estão representados alguns dos sistemas em equilíbrio da da Figura 4.10-(b), aqui, como dito anteriormente, o modelo F-SAC+Disp foi acoplado à EoS SRK-MC via SCMR.

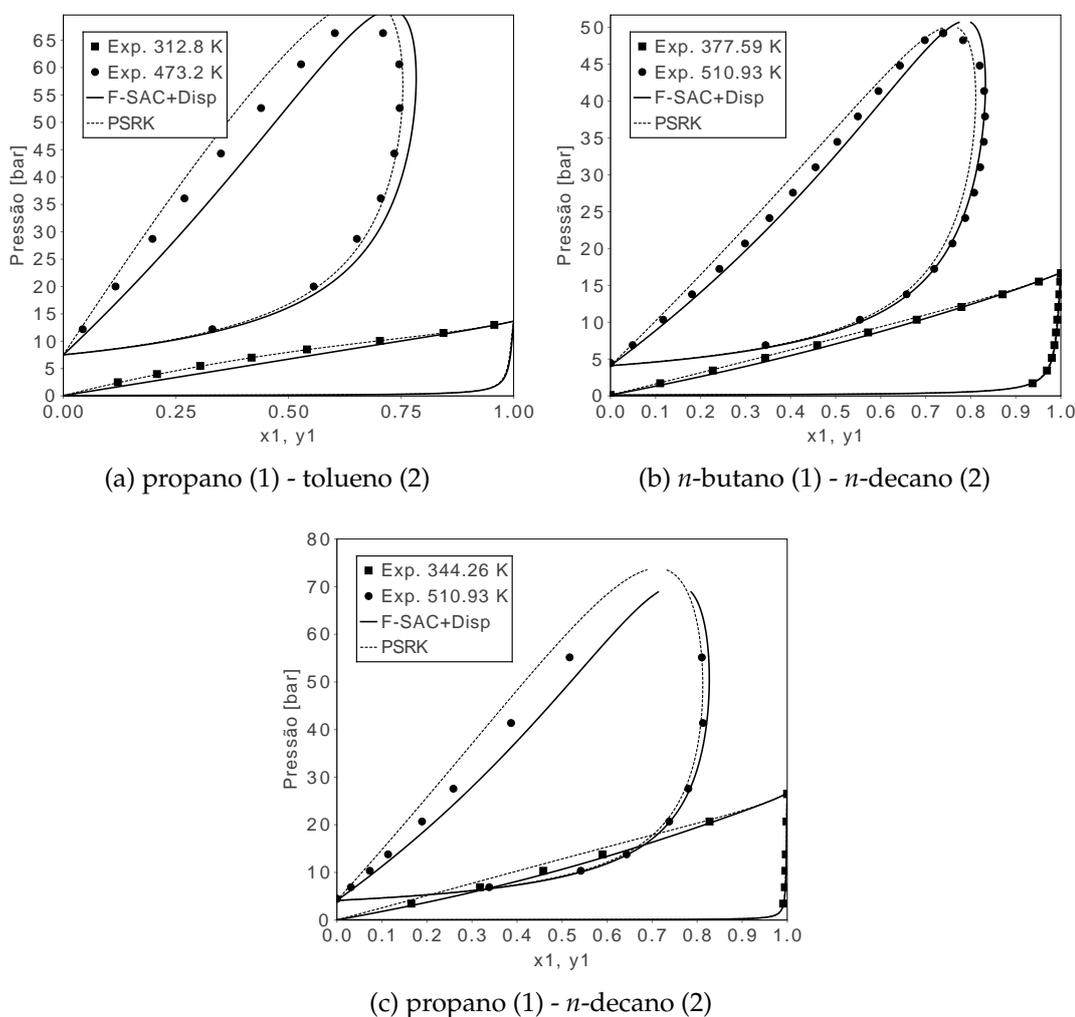


Figura 4.12: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor de misturas de hidrocarbonetos em alta pressão utilizando os modelos (SRK-MC)-SCMR(F-SAC+Disp) e UNIFAC (PSRK). Dados experimentais de Cheric.org (2016), Reamer e Sage (1964), Reamer e Sage (1966).

Na Figura 4.12, é possível observar uma correlação do modelo F-SAC+Disp com os dados experimentais tão boa quanto o modelo PSRK. Mesmo em situações onde a mistura está próxima da situação crítica, o modelo estudado, apresentou bons resultados.

A Tabela 4.6 resume os desvios com relação aos dados experimentais para os modelos F-SAC+Disp, UNIFAC (Do) e UNIFAC (PSRK) apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12.

Tabela 4.6: Desvios com relação aos dados experimentais de VLE para as misturas apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12.

| Mistura | NP | T/ K | F-SAC+Disp | | UNIFAC (Do) | | UNIFAC (PSRK) | |
|---|----|--------|------------|------------|-------------|------------|---------------|------------|
| | | | ΔP | Δy | ΔP | Δy | ΔP | Δy |
| <i>n</i> -pentano - <i>n</i> -hexano | 12 | 298,15 | 0,0338 | 0,0072 | 0,0334 | 0,0072 | — | — |
| <i>n</i> -pentano - <i>n</i> -octano | 14 | 303,70 | 0,0228 | 0,0016 | 0,0215 | 0,0016 | — | — |
| ciclo-hexano - tolueno | 12 | 318,15 | 0,0049 | 0,0012 | 0,0024 | 0,0010 | — | — |
| <i>n</i> -perfluorohexano - - <i>n</i> -hexano | 17 | 318,15 | 0,0250 | 0,0106 | 0,0071 | 0,0071 | — | — |
| propano - tolueno | 8 | 312,80 | 0,1641 | — | — | — | 0,0111 | — |
| propano - tolueno | 8 | 473,20 | 0,1206 | 0,0292 | — | — | 0,0834 | 0,0210 |
| <i>n</i> -butano - <i>n</i> -decano | 11 | 377,59 | 0,0533 | 0,0021 | — | — | 0,0279 | 0,0002 |
| <i>n</i> -butano - <i>n</i> -decano | 15 | 510,93 | 0,0816 | 0,0250 | — | — | 0,0941 | 0,0281 |
| propano - <i>n</i> -decano | 6 | 344,26 | 0,0604 | 0,0006 | — | — | 0,1111 | 0,0009 |
| propano - <i>n</i> -decano | 8 | 510,93 | 0,1057 | 0,0183 | — | — | 0,1342 | 0,0232 |

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Conclusões

Neste trabalho o modelo F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*) foi estendido e aprimorado de modo que fosse possível o cálculo da entalpia de vaporização de componentes puros (Δh^{vap}), o que posteriormente gerou a possibilidade do cálculo da capacidade calorífica de líquidos puros (C_P^l). Isto, simultaneamente com a capacidade de correlacionar dados de coeficiente de atividade à diluição infinita (IDAC) e equilíbrio líquido-vapor (VLE), em um considerável intervalo de temperatura e pressão, com apenas uma tabela de parâmetros.

Foi proposta a inclusão de um termo, que leva em conta a contribuição de dispersão, na equação que calcula a energia de interação entre os grupos no modelo F-SAC. Este termo é inspirado no comportamento típico de uma expansão isobárica de líquidos, onde ocorre a diminuição da interação com o aumento da temperatura devido ao afastamento entre as moléculas, entretanto esta diminuição tende assintoticamente à zero. Devido à inclusão do cálculo da dispersão, a nova versão do modelo foi denominada como F-SAC+Disp. Dois novos parâmetros foram propostos para que fosse possível o cálculo em misturas sem associação. Neste trabalho não foram utilizadas misturas com associação do tipo ligação de hidrogênio.

Para o presente trabalho, foram utilizados dados de IDAC para misturas de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e compostos aromáticos) e hidrocarbonetos (alcanos) + perfluorocarbonos. Para os dados de Δh^{vap} também foram utilizados dados para hi-

drocarbonetos e perfluorocarbonos. Utilizou-se 543 dados de IDAC em conjunto com 191 dados de Δh^{vap} , resultando em uma nova tabela de parâmetros para o modelo em questão.

Os resultados de IDAC, Δh^{vap} , C_P^l e VLE do modelo foram comparados, quando possível, com os resultados dos modelo UNIFAC (Do), UNIFAC (PSRK) e das versões anteriores do modelo F-SAC. O modelo proposto foi capaz de correlacionar muito bem a maioria dos dados coletados.

Para os dados de IDAC estudados, observou-se desvios médios absolutos de 0,0855 unidades de \ln , sendo que o maior valor observado foi de 0,4088. Para os dados de Δh^{vap} , foi obtido um desvio médio de 0,0388. Durante o processo de verificação do modelo utilizando dados de VLE, foram obtidos desvios médios de 0,0238 e 0,0569 para sistemas de baixa e alta pressão, respectivamente. No momento da comparação do modelo com dados de C_P^l , o AARD foi de 0,0722. É interessante observar que nenhum dado de VLE e C_P^l foi utilizado nas estimações, o que indica uma boa capacidade preditiva do modelo para estes dados.

Finalmente, os resultados indicam que, com as modificações sugeridas, o modelo F-SAC pode ser usado para representar, simultaneamente, IDAC, Δh^{vap} , C_P^l e VLE de misturas sem ligação de hidrogênio, utilizando um único conjunto de parâmetros, para sistemas contendo hidrocarbonetos e perfluorocarbonos.

5.2 Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros com o modelo F-SAC e um melhor refinamento de seus parâmetros, torna-se interessante a utilização do termo de dispersão (F-SAC+Disp) em conjunto com o parâmetro β , apresentado na versão anterior do modelo (F-SAC-2) que não foi estimada neste trabalho. Assim como a utilização de mais dados experimentais de IDAC e Δh^{vap} e a possível inclusão de equilíbrio líquido-vapor (VLE) durante o procedimento de estimação dos parâmetros já existentes.

Sugere-se também, a adição de novos grupos e subgrupos para a representação de mais substâncias e misturas. Isso possibilitará um melhor estudo em sistemas onde há associação na forma de ligação de hidrogênio, tanto entre o mesmo componente quanto em associação cruzada. Além disso, também é interessante a análise de sistemas em que ocorre a formação de equilíbrio líquido-líquido, como por exemplo hidrocarbonetos + água, o que possibilita também incorporar dados de LLE durante a etapa de estimação dos parâmetros.

Além disso, é sugerido que na etapa de estimação dos parâmetros a área superficial de cada grupo (Q_k) seja liberada, em alguns casos, para um melhor ajuste dos parâmetros, mantendo o compromisso de que os valores de Q_k assumam, sempre que possível, valores realísticos.

Por último, sugere-se a análise, se possível, do cálculo de entalpia de vaporização e capacidade calorífica em condições próximas ao ponto crítico, fazendo uso de uma equação de estado em conjunto com uma regra de mistura apropriada, como foi utilizado neste trabalho para a representação de VLE em sistemas de alta pressão. Além também de verificação da possibilidade do cálculo de propriedades térmicas como entalpia de vaporização e capacidade calorífica de misturas, tornando o modelo F-SAC uma ferramenta ainda mais poderosa para cálculos de engenharia.

5.3 Principais Publicações

A presente dissertação resultou nas seguintes publicações;

- Artigo publicado na revista *Fluid Phase Equilibria* em 2016, a convite de submissão do X EQUIFASE:
 - Flôres, G. B.; Staudt, P. B.; Soares, R. de P.
Including dispersive interactions in the F–SAC model., DOI: 10.1016/j.fluid.2016.02.043
- Artigo em produção para submissão a *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, à convite de submissão do VIII CBTermo:
 - Flôres, G. B.; Staudt, P. B.; Soares, R. de P.
Heat properties using F–SAC+Disp model: heat of vaporization, heat capacity, excess enthalpy (título provisório)
- Trabalho completo publicado nos anais do VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica (CBTermo), 16 a 20 de Novembro de 2015, Aracaju/SE:
 - Flôres, G. B.; Staudt, P. B.; Soares, R. de P.
Cálculo de propriedades térmicas utilizando o modelo F–SAC: capacidade calorífica de líquidos, entalpias de vaporização e de excesso.
- Trabalho completo publicado nos anais do X *Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design* (EQUIFASE), 28 de Junho a 1 de Julho de 2015, Alicante (Espanha):
 - Flôres, G. B.; Staudt, P. B.; Soares, R. de P.
Including dispersive interactions in the F–SAC model.
- Trabalho completo publicado nos anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 19 a 22 de Outubro de 2014, Florianópolis/SC:
 - Flôres, G. B.; Staudt, P. B.; Soares, R. de P.
Extensão do modelo F–SAC para gases leves via uma regra de mistura e equação cúbica de estado.

Referências Bibliográficas

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975.
- ASHCROFT, S. J.; CLAYTON, A. D.; SHEARN, R. B. Isothermal vapor-liquid equilibria for the systems toluene-n-heptane, toluene-propan-2-ol, toluene-sulfolane, and propan-2-ol-sulfolane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 24, n. 3, p. 195–199, jul 1979. ISSN 0021-9568.
- CASTELLS, C. B.; EIKENS, D. I.; CARR, P. W. Headspace Gas Chromatographic Measurements of Limiting Activity Coefficients of Eleven Alkanes in Organic Solvents at 25 °C. 1. *J. Chem. Eng. Data*, v. 45, n. 2, p. 369–375, mar 2000.
- CHAO, K. C.; Robinson Jr, R. L. *Equations of State in Engineering and Research. (Advances in Chemistry Series 182)*. [S.l.: s.n.], 1979. 466 p. ISSN 00652393. ISBN 0841205000.
- CHEN, C.-c.; PARK, T. C. PHARMACEUTICS, PREFORMULATION AND DRUG DELIVERY Prediction of Pharmaceutical Solubility Via NRTL-SAC and COSMO-SAC. v. 97, n. 5, p. 1813–1820, 2008.
- CHERIC.ORG. *KDB Binary Vapor-Liquid Equil. Data*. 2016. Disponível em: <<https://www.cheric.org/research/kdb/hcvle/hcvle.php>>.
- CHICKOS, J. S. Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds, 1880–2002. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 32, n. 2, p. 519, 2003.
- DAHL, S. r.; MICHELSEN, M. L. High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state. *AIChE Journal*, v. 36, n. 12, p. 1829–1836, 1990. ISSN 0001-1541.
- DALLAS, A. J.; CARR, P. W. Critical Evaluation of Predicted and Measured Gas-Liquid Partition Coefficients in n-Hexadecane. *J. Phys. Chem.*, v. 98, n. 18, p. 4927–4939, 1994.
- DUCE, C.; TINÈ, M. R.; LEPORI, L.; MATTEOLI, E. VLE and LLE of perfluoroalkane + alkane mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, v. 199, n. 1-2, p. 197–212, 2002.
- DUNLAP, R. D.; BEDFORD, R. G.; WOODBREY, J. C.; FURROW, S. D. Liquid-Vapor Equilibrium for the System: Perfluoro-n-hexane-n-Hexane 1. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 81, n. 12, p. 2927–2930, jun 1959. ISSN 0002-7863.
- FOWKES, F. M. Surface effects of anisotropic London dispersion forces in n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 84, n. 5, p. 510–512, mar 1980. ISSN 0022-3654.

- FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. From UNIFAC to SUPERFAC - and back? *Fluid Phase Equilib.*, v. 24, n. 1-2, p. 115–150, 1985.
- FREDENSLUND, A. A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.
- GAUBE, J. A new equilibrium cell with variable cell volume for static vapour-pressure measurements. *Fluid Phase Equilibria*, v. 123, n. 1-2, p. 245–257, aug 1996. ISSN 03783812.
- GERBER, R. P. *NOVO MODELO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE: F-SAC*. Dissertação (Mestrado) — UFRGS, 2012.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. de P. Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 2010.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. de P. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 30, n. 1, p. 1–11, 2013.
- GMEHLING, J.; TIEGS, D.; MEDINA, A.; SOARES, M.; BASTOS, J.; ALESSI, P.; KIKIC, I.; SCHILLER, M.; MENKE, J. *Dechema Chemistry Data Series*. [S.l.]: Deutsche Gesellschaft für Chemisches Aparatwesen., 1986.
- GÓRAL, M. Vapour-liquid equilibria in non-polar mixtures. iii. binary mixtures of alkylbenzenes and n-alkanes at 313.15 k. *Fluid Phase Equilib.*, v. 102, n. 2, p. 275–286, 1994.
- GREGERSON, L.; BALDRIDGE, K. Outlying Charge, Stability, Efficiency, and Algorithmic Enhancements in the Quantum-Mechanical Solvation Method, COSAb-GAMESS. *H. Chimica Acta*, v. 86, n. 12, p. 4112–4132, dec 2003.
- GREGOROWICZ, J.; De Loos, T. W.; De Swaan Arons, J. The system propane + eicosane: P, T, and x measurements in the temperature range 288–358 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 37, n. 3, p. 356–358, jul 1992. ISSN 0021-9568.
- GRENSEMANN, H.; GMEHLING, J. Performance of a Conductor-Like Screening Model for Real Solvents Model in Comparison to Classical Group Contribution Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 5, p. 1610–1624, mar 2005. ISSN 0888-5885.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 4, p. 1244–1260, feb 2001. ISSN 0888-5885.
- HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 70, n. 2-3, p. 251–265, dec 1991. ISSN 03783812.
- HORSTMANN, S.; JABLONIEC, A.; KRAFCZYK, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. PSRK group contribution equation of state: comprehensive revision and extension IV, including critical constants and α -function parameters for 1000 components. *Fluid Phase Equilib.*, v. 227, n. 2, p. 157–164, 2005.

- HSIEH, C.-M.; LIN, S.-T.; VRABEC, J. Considering the dispersive interactions in the COSMO-SAC model for more accurate predictions of fluid phase behavior. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 367, p. 109–116, 2014. ISSN 03783812.
- HSIEH, C.-M.; SANDLER, S. I.; LIN, S.-T. Improvements of COSMO-SAC for vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium predictions. *Fluid Phase Equilib.*, v. 297, n. 1, p. 90–97, 2010.
- HURON, M.-J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 3, n. 4, p. 255–271, jan 1979. ISSN 03783812.
- JAKOB, A.; GRENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further development of modified UNIFAC (dortmund): Revision and extension 5. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, 2006.
- KATO, S.; HOSHINO, D.; NORITOMI, H.; NAGAHAMA, K. Infinite dilution activity coefficients of n-alkane solutes, butane to decane, in n-alkane solvents, heptane to hexatriacontane. *Fluid Phase Equilib.*, v. 194–197, p. 641–652, 2002.
- KATO, S.; HOSHINO, D.; NORITOMI, H.; NAGAHAMA, K. Determination of Infinite-Dilution Partial Molar Excess Entropies and Enthalpies from the Infinite-Dilution Activity Coefficient Data of Alkane Solutes Diluted in Longer-Chain-Alkane Solvents. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, v. 42, n. 20, p. 4927–4938, out. 2003.
- KATO, S.; HOSHINO, D.; NORITOMI, H.; FREITAG, J. A dispersion force model that accurately predicts low-pressure vapor-liquid equilibria for 65 alkane/alkane binaries. *Fluid Phase Equilibria*, v. 262, n. 1–2, p. 227–235, 2007. ISSN 03783812.
- KEHIAIAN, H. Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review. *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, p. 243–252, jan 1983. ISSN 03783812.
- KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995.
- KLAMT, A.; ECKERT, F. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilib.*, v. 172, n. 1, p. 43–72, 2000.
- KLAMT, A.; JONAS, V.; BURGER, T.; LOHRENZ, J. C. W. Refinement and parametrization of COSMO-RS. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 102, n. 26, p. 5074–5085, 1998.
- KLAMT, A.; SCHUURMANN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, n. 5, p. 799–805, 1993.
- KLARA, S. M.; MOHAMED, R. S.; DEMPSEY, D. M.; HOLDER, G. D. Vapor-liquid equilibria for the binary systems of benzene-toluene, diphenylmethane-toluene, m-cresol-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, and quinoline-benzene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 32, n. 2, p. 143–147, apr 1987. ISSN 0021-9568.
- KONTOGEOORGIS, G.; GEORGIOS, N.; FREDENSLUND, A.; DIMITRIOS, T. Improved models for the prediction of activity coefficients in nearly athermal mixtures .2. a theoretically-based g(e)-model based on the van der waals partition function. *Fluid Phase Equilib.*, v. 127, n. 1–2, p. 103–121, 1997. ISSN 0378-3812.

- KONTOGEORGIS, G. M.; COUTSIKOS, P. Comments on "Predictions of Activity Coefficients of Nearly Athermal Binary Mixtures Using Cubic Equations of State". *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, n. 9, p. 3374–3375, 2005.
- KONTOGEORGIS, G. M.; COUTSIKOS, P.; TASSIOS, D.; FREDENSLUND, A. Improved models for the prediction of activity coefficients in nearly athermal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 92, p. 35–66, 1994. ISSN 03783812.
- KORETSKY, M. *Engineering and chemical thermodynamics*. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2012. ISBN 0470259612.
- LAZZARONI, M. J.; BUSH, D.; ECKERT, C. A.; FRANK, T. C.; GUPTA, S.; OLSON, J. D. Revision of MOSCED Parameters and Extension to Solid Solubility Calculations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, n. 11, p. 4075–4083, may 2005.
- LEWIS, G. N. The Law of Physico-Chemical Change. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, v. 37, n. 3, p. 49, 1901. ISSN 01999818.
- LI, I. P. C.; WONG, Y.-W.; CHANG, S.-D.; LU, B. C. Y. Vapor-liquid equilibria in systems n-hexane-benzene and n-pentane-toluene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 17, n. 4, p. 492–498, oct 1972. ISSN 0021-9568.
- LIN, S.-T.; CHANG, J.; WANG, S.; GODDARD, W. A.; SANDLER, S. I. Prediction of vapor pressures and enthalpies of vaporization using a cosmo solvation model. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 108, n. 36, p. 7429–7439, 2004.
- LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.
- LONDON, F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*, v. 33, n. 8, p. 8b, 1937. ISSN 0014-7672.
- LOZANO, L. M.; MONTERO, E. A.; MARTÍN, M. C.; VILLAMAÑÁN, M. A. Vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing methyl tert-butyl ether (MTBE) and/or substitution hydrocarbons at 298.15 K and 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 110, n. 1-2, p. 219–230, sep 1995. ISSN 03783812.
- LOZANO, L. M.; MONTERO, E. A.; MARTÍN, M. C.; VILLAMAÑÁN, M. A. Isothermal vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing methyl tert-butyl ether (MTBE) and / or substitution hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, v. 133, n. 1-2, p. 155–162, jun 1997. ISSN 03783812.
- MARSH, K.; OTT, J.; RICHARDS, A. Excess enthalpies, excess volumes, and excess Gibbs free energies for (n-hexane + n-undecane) at 298.15 and 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 12, n. 9, p. 897–902, sep 1980. ISSN 00219614.
- MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, p. 91–108, 1983. ISSN 03783812.
- MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. Global Optimization and Analysis for the Gibbs Free Energy Function Using the UNIFAC, Wilson, and ASOG Equations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, n. 5, p. 1674–1687, may 1995. ISSN 0888-5885.
- MICHELSEN, M. L. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 60, n. 1-2, p. 213–219, 1990. ISSN 03783812.

- MORISUE, T.; NODA, K.; ISHIDA, K. VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA FOR THE BENZENE-CYCLOHEXENE SYSTEMS. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 6, n. 4, p. 355–357, 1973. ISSN 1881-1299.
- MURRAY, R.; MARTIN, M. A continuous-dilution device for the measurement of static vapour pressures of binary liquid mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 7, n. 9, p. 839–846, sep 1975. ISSN 00219614.
- OTT, J.; MARSH, K.; STOKES, R. Excess enthalpies, excess volumes, and excess Gibbs free energies for (n-hexane + n-dodecane) at 298.15 and 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 13, n. 4, p. 371–376, apr 1981.
- PARCHER, J. F.; WEINER, P. H.; HUSSEY, C. L.; WESTLAKE, T. N. Specific retention volumes and limiting activity coefficients of C4-C8 alkane solutes in C22-C36 n-alkane solvents. *J. Chem. Eng. Data*, American Chemical Society, v. 20, n. 2, p. 145–151, 1975.
- PARCHER, J. F.; WEINER, P. H.; HUSSEY, C. L.; WESTLAKE, T. N. Specific retention volumes and limiting activity coefficients of C4-C8 alkane solutes in C22-C36 n-alkane solvents. *J. Chem. Eng. Data*, v. 20, n. 2, p. 145–151, apr 1975.
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 1, p. 59–64, feb 1976. ISSN 0196-4313.
- POSSANI, L.; FLÔRES, G.; STAUDT, P.; de P. Soares, R. Simultaneous correlation of infinite dilution activity coefficient, vapor-liquid, and liquid-liquid equilibrium data with F-SAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 364, p. 31–41, feb 2014. ISSN 03783812.
- PRAUSNITZ, J. M. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Third. [S.l.]: Prentice-Hall, 1999. (Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences).
- REAMER, H. H.; SAGE, B. H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Phase Behavior in the n-Butane-n-Decane System. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 9, n. 1, p. 24–28, jan 1964. ISSN 0021-9568.
- REAMER, H. H.; SAGE, B. H. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Propane-n-Decane System. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 11, n. 1, p. 17–24, jan 1966. ISSN 0021-9568.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chemical Reviews*, v. 44, n. 1, p. 233–244, feb 1949. ISSN 0009-2665.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, n. 1, p. 135–144, jan 1968. ISSN 0001-1541.
- RICE, P.; EL-NIKHELI, A. Isothermal vapour-liquid equilibrium data for the systems n-pentane with n-hexane, n-octane and n-decane. *Fluid Phase Equilibria*, v. 107, n. 2, p. 257–267, jun 1995. ISSN 03783812.
- SCHULT, C. J.; NEELY, B. J.; ROBINSON, R.; GASEM, K.; TODD, B. A. Infinite-dilution activity coefficients for several solutes in hexadecane and in n-methyl-2-pyrrolidone (NMP): experimental measurements and UNIFAC predictions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 179, n. 1-2, p. 117–129, mar 2001. ISSN 03783812.

- SIMONS, J. H.; DUNLAP, R. D. The Properties of n-Pentforane and Its Mixtures with n-Pentane. *J. Chem. Phys.*, v. 18, n. 3, p. 335, 1950.
- SOARES, R. de P. The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, 2011.
- SOARES, R. de P.; GERBER, R. P. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, n. 32, p. 11159–11171, 2013.
- SOARES, R. de P.; GERBER, R. P.; POSSANI, L. F. K.; STAUDT, P. B. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 2. Associating Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, n. 32, p. 11172–11181, 2013.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, p. 1197–1203, 1972. ISSN 00092509.
- SOAVE, G. Improvement of the Van Der Waals equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 39, p. 357–369, 1984. ISSN 00092509.
- STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 334, p. 76–88, 2012.
- STAVERMAN, A. A method to distinguish systematically between the different contributions to the van der Waals forces. *Physica*, v. 4, p. 1141–1154, 1937. ISSN 00318914.
- TEODORESCU, M.; BARHALA, A.; MARCHIDAN, D. I.; LANDAUER, O. Vapour pressures and excess Gibbs energy of ethylbenzene-cyclooctane binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 126, n. 1, p. 127–134, nov 1996. ISSN 03783812.
- THOMAS, E. R.; NEWMAN, B. A.; LONG, T. C.; WOOD, D. A.; ECKERT, C. A. Limiting activity coefficients of nonpolar and polar solutes in both volatile and nonvolatile solvents by gas chromatography. *J. Chem. Eng. Data*, v. 27, n. 4, p. 399–405, oct 1982.
- VALDERRAMA, J. O. The State of the Cubic Equations of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, apr 2003. ISSN 0888-5885.
- VOUTSAS, E. C.; TASSIOS, D. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients in Binary Mixtures with UNIFAC. A Critical Evaluation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 4, p. 1438–1445, jan 1996. ISSN 0888-5885.
- WANG, S.; SANDLER, S. I.; CHEN, C.-C. Refinement of COSMO-SAC and the applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, n. 22, p. 7275–7288, 2007.
- WILLMAN, B.; TEJA, A. S. Vapor-liquid equilibria in toluene + m-xylene, toluene + n-decane, and n-decane + m-xylene mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 30, n. 1, p. 116–119, jan 1985. ISSN 0021-9568.
- WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibria, Correlation by Means of a Modified Redlich-Kwong Equation of State. In: *Advances in Cryogenic Engineering*. Boston, MA: Springer US, 1964. p. 168–176.
- WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, n. 2, p. 127–130, jan 1964. ISSN 0002-7863.

- WIŚNIEWSKA, B. Vapour pressures and excess Gibbs energies of {ethylbenzene + (methyl- or n-propyl- or isopropyl- or n-butyl- or 1,2-dimethyl- or 1,4-dimethyl- or 1,2,4-trimethyl-benzene or methylcyclohexane or heptane or octane)} at 373.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 19, n. 9, p. 897–901, sep 1987. ISSN 00219614.

Apêndice A

Dados experimentais

Neste apêndice consta todos os dados experimentais utilizados na estimação dos parâmetros. Assim como também consta os dados de equilíbrio líquido–vapor e líquido–líquido presentes neste trabalho.

Nas Tabelas A.1 e A.2 estão detalhados todos os dados experimentais de IDAC (*Infinite Dilution Activity Coefficient*) e entalpia de vaporização (Δh^{vap}), respectivamente, utilizados na etapa de estimação de parâmetros assim como os valores calculados pelo modelo F–SAC+Disp.

Na Tabela A.3 estão detalhados os desvios referentes aos dados de equilíbrio líquido–vapor dos diagramas apresentados neste trabalho.

Tabela A.1: Dados experimentais e valores calculados de IDAC utilizados durante a estimação dos parâmetros

| Sistema | | $T[K]$ | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|--------------------|--------------------|--------|-------|------------|-------------------------|
| 2-METHYLHEPTANE | N-DOCOSANE | 353,15 | 0,940 | 0,882 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEPTANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,765 | 0,774 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEPTANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,937 | 0,906 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEPTANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,714 | 0,738 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEPTANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,812 | 0,815 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEPTANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,865 | 0,859 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEPTANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,740 | 0,756 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEPTANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,786 | 0,794 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEXANE | N-DOCOSANE | 353,15 | 0,912 | 0,856 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEXANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,740 | 0,745 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEXANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,919 | 0,881 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEXANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,691 | 0,708 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEXANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,787 | 0,786 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEXANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,850 | 0,831 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEXANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,715 | 0,726 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLHEXANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,763 | 0,765 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLPENTANE | N-DOCOSANE | 353,15 | 0,881 | 0,826 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLPENTANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,708 | 0,712 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLPENTANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,891 | 0,853 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLPENTANE | N-HEXADECANE | 298,15 | 0,893 | 0,940 | (DALLAS; CARR, 1994) |
| 2-METHYLPENTANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,660 | 0,675 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLPENTANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,755 | 0,754 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLPENTANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,816 | 0,800 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLPENTANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,683 | 0,693 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2-METHYLPENTANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,731 | 0,732 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE | N-DOCOSANE | 353,15 | 0,888 | 0,838 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,714 | 0,726 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE | N-EICOSANE | 351,35 | 0,920 | 0,867 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE | N-EICOSANE | 372,25 | 0,890 | 0,832 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE | N-EICOSANE | 378,15 | 0,900 | 0,823 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE | N-EICOSANE | 392,05 | 0,870 | 0,804 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,896 | 0,864 | (PARCHER et al., 1975b) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|---------------------------------------|--------|-------|------------|-------------------------|
| 2,2-DIMETHYLBUTANE N-HEXADECANE | 298,15 | 0,910 | 1,053 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,666 | 0,689 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,765 | 0,768 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE N-OCTADECANE | 328,15 | 0,910 | 0,943 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE N-OCTADECANE | 333,15 | 0,940 | 0,931 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,823 | 0,813 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,690 | 0,707 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2,2-DIMETHYLBUTANE N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,736 | 0,746 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 2,3-DIMETHYLBUTANE N-EICOSANE | 351,35 | 0,880 | 0,896 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,3-DIMETHYLBUTANE N-EICOSANE | 372,25 | 0,860 | 0,876 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,3-DIMETHYLBUTANE N-EICOSANE | 378,15 | 0,860 | 0,871 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,3-DIMETHYLBUTANE N-EICOSANE | 392,05 | 0,850 | 0,859 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,3-DIMETHYLBUTANE N-OCTADECANE | 328,15 | 0,870 | 0,949 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,3-DIMETHYLBUTANE N-OCTADECANE | 333,15 | 0,880 | 0,943 | (GMEHLING et al., 1986) |
| 2,4-DIMETHYLPENTANE N-HEXADECANE | 298,15 | 0,977 | 1,023 | (DALLAS; CARR, 1994) |
| 2,5-DIMETHYLHEXANE N-HEXADECANE | 298,15 | 1,017 | 1,029 | (DALLAS; CARR, 1994) |
| 3-METHYLHEPTANE N-DOCOSANE | 353,15 | 0,924 | 0,882 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEPTANE N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,753 | 0,774 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEPTANE N-EICOSANE | 353,15 | 0,927 | 0,906 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEPTANE N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,700 | 0,738 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEPTANE N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,801 | 0,815 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEPTANE N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,849 | 0,859 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEPTANE N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,725 | 0,756 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEPTANE N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,768 | 0,794 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEXANE N-DOCOSANE | 353,15 | 0,884 | 0,856 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEXANE N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,715 | 0,745 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEXANE N-EICOSANE | 353,15 | 0,901 | 0,881 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEXANE N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,666 | 0,708 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEXANE N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,761 | 0,786 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEXANE N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,820 | 0,831 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEXANE N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,689 | 0,726 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLHEXANE N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,735 | 0,765 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLPENTANE N-DOCOSANE | 353,15 | 0,847 | 0,826 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLPENTANE N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,678 | 0,712 | (PARCHER et al., 1975b) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | $T[K]$ | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|-----------------|--------------------|--------|-------|------------|-------------------------|
| 3-METHYLPENTANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,856 | 0,853 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLPENTANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,630 | 0,675 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLPENTANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,726 | 0,754 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLPENTANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,772 | 0,800 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLPENTANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,652 | 0,693 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 3-METHYLPENTANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,699 | 0,732 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 4-METHYLHEPTANE | N-DOCOSANE | 353,15 | 0,925 | 0,882 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 4-METHYLHEPTANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,756 | 0,774 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 4-METHYLHEPTANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,930 | 0,906 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 4-METHYLHEPTANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,704 | 0,738 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 4-METHYLHEPTANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,800 | 0,815 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 4-METHYLHEPTANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,850 | 0,859 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 4-METHYLHEPTANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,731 | 0,756 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 4-METHYLHEPTANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,776 | 0,794 | (PARCHER et al., 1975b) |
| ISOPENTANE | N-DOCOSANE | 353,15 | 0,846 | 0,791 | (PARCHER et al., 1975b) |
| ISOPENTANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,674 | 0,675 | (PARCHER et al., 1975b) |
| ISOPENTANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,861 | 0,819 | (PARCHER et al., 1975b) |
| ISOPENTANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,629 | 0,638 | (PARCHER et al., 1975b) |
| ISOPENTANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,710 | 0,717 | (PARCHER et al., 1975b) |
| ISOPENTANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,779 | 0,765 | (PARCHER et al., 1975b) |
| ISOPENTANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,652 | 0,656 | (PARCHER et al., 1975b) |
| ISOPENTANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,699 | 0,695 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-BUTANE | N-DOCOSANE | 323,15 | 0,790 | 0,717 | (GMEHLING et al., 1986) |
| N-BUTANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,639 | 0,593 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-BUTANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,830 | 0,735 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-BUTANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,594 | 0,558 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-BUTANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,693 | 0,633 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-BUTANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,739 | 0,680 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-BUTANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,619 | 0,575 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-BUTANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,681 | 0,612 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-DECANE | N-DOCOSANE | 353,15 | 0,950 | 0,901 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-DECANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,817 | 0,801 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-DECANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,969 | 0,923 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-DECANE | N-HEXADECANE | 343,15 | 0,960 | 0,964 | (GMEHLING et al., 1986) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|------------|--------------------|--------|-------|------------|---------------------------------|
| N-DECANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,751 | 0,765 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-DECANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,845 | 0,839 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-DECANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,895 | 0,880 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-DECANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,782 | 0,782 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-DECANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,830 | 0,819 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-DODECANE | N-HEXANE | 293,15 | 0,961 | 0,946 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |
| N-HEPTANE | N-DOCOSANE | 353,15 | 0,893 | 0,824 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEPTANE | N-DODECANE | 298,15 | 1,050 | 0,964 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEPTANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,721 | 0,713 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEPTANE | N-EICOSANE | 298,15 | 0,876 | 0,861 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEPTANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,899 | 0,850 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEPTANE | N-HEXADECANE | 298,15 | 0,924 | 0,913 | (DALLAS; CARR, 1994) |
| N-HEPTANE | N-HEXADECANE | 298,15 | 0,913 | 0,913 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEPTANE | N-HEXADECANE | 393,20 | 0,880 | 0,901 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEPTANE | N-HEXADECANE | 453,20 | 0,870 | 0,896 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEPTANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,672 | 0,677 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEPTANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,768 | 0,754 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEPTANE | N-OCTADECANE | 298,15 | 0,892 | 0,887 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEPTANE | N-TETRACOSANE | 298,15 | 0,801 | 0,812 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEPTANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,831 | 0,800 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEPTANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,696 | 0,694 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEPTANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,743 | 0,733 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEXANE | N-DECANE | 333,20 | 0,970 | 0,969 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-DECANE | 343,20 | 0,960 | 0,968 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-DOCOSANE | 323,15 | 0,810 | 0,798 | (GMEHLING et al., 1986) |
| N-HEXANE | N-DOCOSANE | 333,15 | 0,800 | 0,795 | (GMEHLING et al., 1986) |
| N-HEXANE | N-DOCOSANE | 298,15 | 0,804 | 0,805 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEXANE | N-DOCOSANE | 373,15 | 0,859 | 0,786 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |
| N-HEXANE | N-DODECANE | 298,15 | 0,992 | 0,945 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEXANE | N-DODECANE | 293,15 | 0,961 | 0,946 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |
| N-HEXANE | N-DOTRIACONTANE | 373,15 | 0,689 | 0,673 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |
| N-HEXANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,689 | 0,677 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEXANE | N-EICOSANE | 298,15 | 0,851 | 0,831 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEXANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,872 | 0,818 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | $T[K]$ | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|--------------|--------------------|--------|-------|------------|---------------------------------|
| N-HEXANE | N-EICOSANE | 269,10 | 0,850 | 0,840 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |
| N-HEXANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,872 | 0,818 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEXANE | N-HEPTANE | 293,15 | 1 | 0,998 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEXANE | N-HEPTANE | 298,20 | 1 | 0,998 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-HEPTANE | 333,20 | 1 | 0,997 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-HEPTANE | 373,20 | 1 | 0,997 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-HEPTANE | 293,15 | 1 | 0,998 | (THOMAS et al., 1982) |
| N-HEXANE | N-HEXADECANE | 298,15 | 0,898 | 0,887 | (DALLAS; CARR, 1994) |
| N-HEXANE | N-HEXADECANE | 298,15 | 0,897 | 0,887 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEXANE | N-HEXADECANE | 293,15 | 0,961 | 0,889 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |
| N-HEXANE | N-HEXADECANE | 293,15 | 0,892 | 0,889 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |
| N-HEXANE | N-HEXADECANE | 298,20 | 0,900 | 0,887 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-HEXADECANE | 298,20 | 0,900 | 0,887 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-HEXADECANE | 308,20 | 0,900 | 0,885 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-HEXADECANE | 293,20 | 0,900 | 0,889 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,900 | 0,880 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-HEXADECANE | 393,20 | 0,880 | 0,870 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-HEXADECANE | 453,20 | 0,860 | 0,863 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-HEXATRIACONTANE | 373,15 | 0,639 | 0,636 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |
| N-HEXANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,639 | 0,641 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEXANE | N-NONANE | 333,20 | 0,980 | 0,981 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-OCTACOSANE | 298,15 | 0,735 | 0,734 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEXANE | N-OCTACOSANE | 373,15 | 0,736 | 0,714 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |
| N-HEXANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,736 | 0,718 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEXANE | N-OCTADECANE | 298,15 | 0,874 | 0,859 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEXANE | N-OCTADECANE | 308,15 | 0,877 | 0,856 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |
| N-HEXANE | N-OCTANE | 333,20 | 0,990 | 0,991 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | N-TETRACOSANE | 298,15 | 0,779 | 0,780 | (KATO et al., 2002) |
| N-HEXANE | N-TETRACOSANE | 373,15 | 0,801 | 0,761 | (KONTOGEORGIS; COUTSIKOS, 2005) |
| N-HEXANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,801 | 0,765 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEXANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,665 | 0,659 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-HEXANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,712 | 0,697 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-NONANE | N-HEXADECANE | 298,15 | 1,021 | 0,953 | (DALLAS; CARR, 1994) |
| N-OCTADECANE | N-HEPTANE | 298,15 | 0,910 | 0,870 | (KONTOGEORGIS et al., 1997) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|-----------|------------------------|--------|-------|------------|--------------------------|
| N-OCTANE | 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE | 298,20 | 1,020 | 1,086 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-OCTANE | N-DECANE | 298,20 | 1,020 | 0,994 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-OCTANE | N-DOCOSANE | 353,15 | 0,927 | 0,854 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-OCTANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,753 | 0,745 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-OCTANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,922 | 0,878 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-OCTANE | N-HEPTANE | 298,20 | 1,050 | 0,998 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-OCTANE | N-HEXADECANE | 298,15 | 0,980 | 0,935 | (DALLAS; CARR, 1994) |
| N-OCTANE | N-HEXADECANE | 298,20 | 0,920 | 0,935 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-OCTANE | N-HEXADECANE | 453,20 | 0,890 | 0,922 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-OCTANE | N-HEXANE | 298,20 | 1,080 | 0,992 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-OCTANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,701 | 0,709 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-OCTANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,796 | 0,786 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-OCTANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,854 | 0,830 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-OCTANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,728 | 0,727 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-OCTANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,772 | 0,765 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-PENTANE | 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE | 293,15 | 0,980 | 0,972 | (THOMAS et al., 1982) |
| N-PENTANE | N-DECANE | 333,20 | 0,940 | 0,947 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | N-DECANE | 343,20 | 0,930 | 0,946 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | N-DOCOSANE | 298,15 | 0,791 | 0,769 | (KATO et al., 2002) |
| N-PENTANE | N-DOCOSANE | 353,15 | 0,816 | 0,751 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-PENTANE | N-DODECANE | 298,15 | 0,956 | 0,921 | (KATO et al., 2002) |
| N-PENTANE | N-DOTRIACONTANE | 353,15 | 0,654 | 0,637 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-PENTANE | N-EICOSANE | 298,15 | 0,832 | 0,796 | (KATO et al., 2002) |
| N-PENTANE | N-EICOSANE | 353,15 | 0,835 | 0,779 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-PENTANE | N-HEPTANE | 293,15 | 1 | 0,991 | (KATO et al., 2002) |
| N-PENTANE | N-HEPTANE | 293,15 | 1 | 0,991 | (THOMAS et al., 1982) |
| N-PENTANE | N-HEXADECANE | 298,15 | 0,874 | 0,856 | (DALLAS; CARR, 1994) |
| N-PENTANE | N-HEXADECANE | 298,15 | 0,864 | 0,856 | (KATO et al., 2002) |
| N-PENTANE | N-HEXATRIACONTANE | 353,15 | 0,606 | 0,602 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-PENTANE | N-NONANE | 333,20 | 0,960 | 0,963 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | N-OCTACOSANE | 353,15 | 0,698 | 0,678 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-PENTANE | N-OCTADECANE | 298,15 | 0,870 | 0,826 | (KATO et al., 2002) |
| N-PENTANE | N-OCTANE | 293,15 | 0,970 | 0,981 | (KATO et al., 2002) |
| N-PENTANE | N-OCTANE | 293,15 | 0,970 | 0,981 | (KATO et al., 2002) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|-----------|------------------------|--------|-------|------------|--------------------------|
| N-PENTANE | N-OCTANE | 333,20 | 0,980 | 0,977 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | N-OCTANE | 313,20 | 1 | 0,979 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | N-OCTANE | 333,20 | 1,050 | 0,977 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | N-OCTANE | 293,20 | 1,010 | 0,981 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | N-OCTANE | 293,15 | 0,970 | 0,981 | (THOMAS et al., 1982) |
| N-PENTANE | N-TETRACOSANE | 298,15 | 0,741 | 0,743 | (KATO et al., 2002) |
| N-PENTANE | N-TETRACOSANE | 353,15 | 0,753 | 0,725 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-PENTANE | N-TETRATRIACONTANE | 353,15 | 0,631 | 0,619 | (PARCHER et al., 1975b) |
| N-PENTANE | N-TRIACONTANE | 353,15 | 0,680 | 0,657 | (PARCHER et al., 1975b) |
| 1-HEPTENE | N-HEXADECANE | 323,20 | 0,902 | 0,912 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-HEPTENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,892 | 0,910 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-HEPTENE | N-HEXADECANE | 343,20 | 0,860 | 0,907 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-HEPTENE | N-HEXADECANE | 353,20 | 0,859 | 0,905 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-HEPTENE | N-HEXADECANE | 373,20 | 0,825 | 0,901 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-HEXENE | N-HEXADECANE | 323,20 | 0,855 | 0,884 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-HEXENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,878 | 0,881 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-HEXENE | N-HEXADECANE | 343,20 | 0,816 | 0,878 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-HEXENE | N-HEXADECANE | 353,20 | 0,796 | 0,875 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-HEXENE | N-HEXADECANE | 373,20 | 0,767 | 0,870 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-HEXENE | TOLUENE | 293,20 | 1,460 | 1,468 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| 1-HEXENE | TOLUENE | 293,20 | 1,440 | 1,468 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| 1-HEXENE | TOLUENE | 303,20 | 1,430 | 1,426 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| 1-HEXENE | TOLUENE | 313,20 | 1,550 | 1,389 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| 1-HEXENE | TOLUENE | 293,20 | 1,360 | 1,468 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| 1-HEXENE | TOLUENE | 303,20 | 1,330 | 1,426 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| 1-HEXENE | TOLUENE | 313,20 | 1,300 | 1,389 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| 1-PENTENE | 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE | 293,15 | 0,990 | 0,955 | (THOMAS et al., 1982) |
| 1-PENTENE | BENZENE | 293,15 | 1,720 | 1,534 | (THOMAS et al., 1982) |
| 1-PENTENE | N-HEPTANE | 293,15 | 0,980 | 0,994 | (THOMAS et al., 1982) |
| 1-PENTENE | N-HEXADECANE | 323,20 | 0,810 | 0,850 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-PENTENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,815 | 0,846 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-PENTENE | N-HEXADECANE | 343,20 | 0,744 | 0,842 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-PENTENE | N-HEXADECANE | 353,20 | 0,716 | 0,839 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1-PENTENE | N-HEXADECANE | 373,20 | 0,697 | 0,832 | (SCHULT et al., 2001) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|------------------------|------------------------|--------|-------|------------|-------------------------|
| 1-PENTENE | N-OCTANE | 293,15 | 0,960 | 0,984 | (THOMAS et al., 1982) |
| 1-PENTENE | P-XYLENE | 293,15 | 1,240 | 1,335 | (THOMAS et al., 1982) |
| 1-PENTENE | TOLUENE | 293,15 | 1,440 | 1,398 | (THOMAS et al., 1982) |
| 1,3-CYCLOHEXADIENE | N-HEXADECANE | 323,20 | 0,802 | 0,783 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1,3-CYCLOHEXADIENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,813 | 0,775 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1,3-CYCLOHEXADIENE | N-HEXADECANE | 343,20 | 0,772 | 0,768 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1,3-CYCLOHEXADIENE | N-HEXADECANE | 353,20 | 0,742 | 0,762 | (SCHULT et al., 2001) |
| 1,3-CYCLOHEXADIENE | N-HEXADECANE | 373,20 | 0,737 | 0,752 | (SCHULT et al., 2001) |
| 2-METHYL-2-BUTENE | 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE | 293,15 | 0,970 | 1,020 | (THOMAS et al., 1982) |
| 2-METHYL-2-BUTENE | BENZENE | 293,15 | 1,670 | 1,630 | (THOMAS et al., 1982) |
| 2-METHYL-2-BUTENE | N-HEPTANE | 293,15 | 0,970 | 1,025 | (THOMAS et al., 1982) |
| 2-METHYL-2-BUTENE | N-OCTANE | 293,15 | 0,940 | 1,012 | (THOMAS et al., 1982) |
| 2-METHYL-2-BUTENE | P-XYLENE | 293,15 | 1,190 | 1,383 | (THOMAS et al., 1982) |
| 2-METHYL-2-BUTENE | TOLUENE | 293,15 | 1,370 | 1,464 | (THOMAS et al., 1982) |
| 2-METHYLPENTANE | 1-DECENE | 298,15 | 1,000 | 1,003 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2-METHYLPENTANE | 1-HEXENE | 298,15 | 1,070 | 1,005 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2-METHYLPENTANE | 1-OCTENE | 298,15 | 1,040 | 1,013 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2-METHYLPENTANE | BENZENE | 298,15 | 2,250 | 1,571 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2-METHYLPENTANE | P-XYLENE | 298,15 | 1,580 | 1,362 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2-METHYLPENTANE | TOLUENE | 298,15 | 1,830 | 1,425 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE | 1-DECENE | 298,15 | 1,030 | 1,090 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE | 1-HEXENE | 298,15 | 1,170 | 1,000 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE | 1-OCTENE | 298,15 | 1,070 | 1,060 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE | BENZENE | 298,15 | 2,260 | 1,753 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE | CYCLOHEXANE | 298,15 | 1,160 | 1,133 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE | P-XYLENE | 298,15 | 1,600 | 1,484 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE | TOLUENE | 298,15 | 1,860 | 1,554 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,4-DIMETHYLPENTANE | 1-DECENE | 298,15 | 1,050 | 1,049 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,4-DIMETHYLPENTANE | 1-OCTENE | 298,15 | 1,070 | 1,040 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,4-DIMETHYLPENTANE | BENZENE | 298,15 | 2,420 | 1,664 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,4-DIMETHYLPENTANE | P-XYLENE | 298,15 | 1,660 | 1,426 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,4-DIMETHYLPENTANE | TOLUENE | 298,15 | 1,920 | 1,492 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,5-DIMETHYLHEXANE | 1-DECENE | 298,15 | 1,060 | 1,041 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,5-DIMETHYLHEXANE | 1-HEXENE | 298,15 | 1,150 | 0,983 | (CASTELLS et al., 2000) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|--------------------|--------------|--------|-------|------------|--------------------------|
| 2,5-DIMETHYLHEXANE | 1-OCTENE | 298,15 | 1,090 | 1,024 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,5-DIMETHYLHEXANE | P-XYLENE | 298,15 | 1,660 | 1,458 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,5-DIMETHYLHEXANE | TOLUENE | 298,15 | 1,910 | 1,526 | (CASTELLS et al., 2000) |
| BENZENE | CYCLOHEXANE | 310,90 | 1,480 | 1,528 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | CYCLOHEXANE | 333 | 1,410 | 1,444 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | CYCLOHEXANE | 352,30 | 1,350 | 1,386 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-DOCOSANE | 323 | 0,820 | 0,989 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-DOCOSANE | 333 | 0,800 | 0,962 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-DOCOSANE | 341 | 0,780 | 0,943 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-EICOSANE | 326 | 0,900 | 1,019 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-EICOSANE | 347 | 0,850 | 0,966 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-EICOSANE | 367 | 0,820 | 0,926 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 298,20 | 1,550 | 1,421 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 333,20 | 1,400 | 1,304 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 373,20 | 1,220 | 1,215 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 331,20 | 1,370 | 1,309 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 350,60 | 1,330 | 1,261 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 366,20 | 1,270 | 1,228 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 331 | 1,370 | 1,310 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 350 | 1,330 | 1,262 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 366 | 1,270 | 1,229 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 293,20 | 1,090 | 1,221 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 298,20 | 1,060 | 1,200 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 303,20 | 1,040 | 1,180 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 313,20 | 1,000 | 1,144 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 323,20 | 0,980 | 1,113 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,960 | 1,084 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 323,20 | 0,977 | 1,113 | (SCHULT et al., 2001) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,957 | 1,084 | (SCHULT et al., 2001) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 298,15 | 1,058 | 1,200 | (DALLAS; CARR, 1994) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 323,20 | 0,995 | 1,113 | (SCHULT et al., 2001) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 323,20 | 0,932 | 1,113 | (SCHULT et al., 2001) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,933 | 1,084 | (SCHULT et al., 2001) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 343,20 | 0,876 | 1,059 | (SCHULT et al., 2001) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | $T[K]$ | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|---------|-------------------|--------|-------|------------|--------------------------|
| BENZENE | N-HEXADECANE | 353,20 | 0,908 | 1,036 | (SCHULT et al., 2001) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 373,20 | 0,776 | 0,996 | (SCHULT et al., 2001) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 293 | 1,110 | 1,222 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 298 | 1,060 | 1,201 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 303 | 1,050 | 1,181 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 312 | 1,040 | 1,149 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 313 | 1,000 | 1,145 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 317 | 1,000 | 1,132 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 323 | 0,990 | 1,113 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 333 | 0,890 | 1,085 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,890 | 1,084 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 393,20 | 0,800 | 0,963 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 453,20 | 0,740 | 0,893 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,894 | 1,084 | (SCHULT et al., 2001) |
| BENZENE | N-HEXADECANE | 323,20 | 0,989 | 1,113 | (SCHULT et al., 2001) |
| BENZENE | N-HEXANE | 342 | 1,410 | 1,300 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | N-HEXATRIACONTANE | 349 | 0,560 | 0,733 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEXATRIACONTANE | 353 | 0,550 | 0,726 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-HEXATRIACONTANE | 357 | 0,540 | 0,720 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTACOSANE | 323 | 0,710 | 0,890 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTACOSANE | 338 | 0,680 | 0,854 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTACOSANE | 348 | 0,660 | 0,833 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTACOSANE | 353 | 0,650 | 0,823 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTACOSANE | 373 | 0,630 | 0,789 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTADECANE | 303 | 1,000 | 1,135 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTADECANE | 305 | 1,000 | 1,128 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTADECANE | 308 | 0,990 | 1,117 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTADECANE | 313 | 0,960 | 1,100 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTADECANE | 323 | 0,930 | 1,069 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTADECANE | 333 | 0,910 | 1,041 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTADECANE | 353 | 0,830 | 0,993 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTANE | 328 | 1,390 | 1,296 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTANE | 348 | 1,300 | 1,244 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-OCTANE | 388 | 1,200 | 1,167 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|------------------|---------------|--------|-------|------------|--------------------------|
| BENZENE | N-TETRACOSANE | 323 | 0,780 | 0,953 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-TETRACOSANE | 328 | 0,770 | 0,940 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-TETRACOSANE | 333 | 0,760 | 0,927 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-TETRACOSANE | 338 | 0,750 | 0,915 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-TETRACOSANE | 349 | 0,750 | 0,891 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-TETRACOSANE | 357 | 0,730 | 0,875 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-TRIACONTANE | 349 | 0,630 | 0,804 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | N-TRIACONTANE | 357 | 0,610 | 0,789 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| BENZENE | P-XYLENE | 293,15 | 0,990 | 1,061 | (THOMAS et al., 1982) |
| BENZENE | TOLUENE | 298,20 | 0,980 | 1,019 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| BENZENE | TOLUENE | 293,15 | 0,990 | 1,021 | (THOMAS et al., 1982) |
| CYCLOHEXANE | 1-DECENE | 298,15 | 0,950 | 0,931 | (CASTELLS et al., 2000) |
| CYCLOHEXANE | 1-HEXENE | 298,15 | 1,210 | 1,055 | (CASTELLS et al., 2000) |
| CYCLOHEXANE | 1-OCTENE | 298,15 | 1,040 | 0,988 | (CASTELLS et al., 2000) |
| CYCLOHEXANE | BENZENE | 298,15 | 1,750 | 1,702 | (CASTELLS et al., 2000) |
| CYCLOHEXANE | BENZENE | 293,20 | 1,740 | 1,734 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| CYCLOHEXANE | BENZENE | 293,15 | 1,690 | 1,734 | (THOMAS et al., 1982) |
| CYCLOHEXANE | BENZENE | 314,60 | 1,610 | 1,610 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| CYCLOHEXANE | BENZENE | 335,20 | 1,520 | 1,518 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| CYCLOHEXANE | BENZENE | 350,60 | 1,450 | 1,462 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| CYCLOHEXANE | P-XYLENE | 298,15 | 1,420 | 1,412 | (CASTELLS et al., 2000) |
| CYCLOHEXANE | P-XYLENE | 293,15 | 1,350 | 1,436 | (THOMAS et al., 1982) |
| CYCLOHEXANE | TOLUENE | 298,15 | 1,560 | 1,507 | (CASTELLS et al., 2000) |
| CYCLOHEXANE | TOLUENE | 293,15 | 1,590 | 1,532 | (THOMAS et al., 1982) |
| CYCLOPENTENE | N-HEXADECANE | 323,20 | 0,702 | 0,712 | (SCHULT et al., 2001) |
| CYCLOPENTENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,726 | 0,697 | (SCHULT et al., 2001) |
| CYCLOPENTENE | N-HEXADECANE | 343,20 | 0,684 | 0,683 | (SCHULT et al., 2001) |
| CYCLOPENTENE | N-HEXADECANE | 353,20 | 0,657 | 0,671 | (SCHULT et al., 2001) |
| CYCLOPENTENE | N-HEXADECANE | 373,20 | 0,651 | 0,651 | (SCHULT et al., 2001) |
| ETHYLBENZENE | N-HEXADECANE | 393,20 | 0,850 | 0,993 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| ETHYLBENZENE | N-HEXADECANE | 453,20 | 0,800 | 0,931 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| ETHYLCYCLOHEXANE | 1-DECENE | 298,15 | 1,000 | 0,984 | (CASTELLS et al., 2000) |
| ETHYLCYCLOHEXANE | 1-HEXENE | 298,15 | 1,280 | 1,040 | (CASTELLS et al., 2000) |
| ETHYLCYCLOHEXANE | 1-OCTENE | 298,15 | 1,120 | 1,013 | (CASTELLS et al., 2000) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|-------------------|-------------|--------|-------|------------|--------------------------|
| ETHYLCYCLOHEXANE | BENZENE | 298,15 | 1,990 | 1,825 | (CASTELLS et al., 2000) |
| ETHYLCYCLOHEXANE | P-XYLENE | 298,15 | 1,470 | 1,495 | (CASTELLS et al., 2000) |
| ETHYLCYCLOHEXANE | TOLUENE | 298,15 | 1,640 | 1,593 | (CASTELLS et al., 2000) |
| METHYLCYCLOHEXANE | TOLUENE | 343,20 | 1,380 | 1,312 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| METHYLCYCLOHEXANE | TOLUENE | 353,20 | 1,360 | 1,279 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEPTANE | 1-DECENE | 298,15 | 1,000 | 0,984 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEPTANE | 1-HEXENE | 298,15 | 1,140 | 1,000 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEPTANE | 1-OCTENE | 298,15 | 1,050 | 0,998 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEPTANE | BENZENE | 298,15 | 2,060 | 1,637 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEPTANE | BENZENE | 318 | 1,920 | 1,523 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEPTANE | BENZENE | 335,40 | 1,710 | 1,444 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEPTANE | BENZENE | 349,40 | 1,590 | 1,392 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEPTANE | P-XYLENE | 298,15 | 1,510 | 1,417 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEPTANE | TOLUENE | 298,15 | 1,760 | 1,479 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEXANE | 1-DECENE | 298,15 | 0,860 | 0,970 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEXANE | BENZENE | 293,20 | 2,230 | 1,583 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | BENZENE | 353,30 | 1,580 | 1,344 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | BENZENE | 293,15 | 2,210 | 1,583 | (THOMAS et al., 1982) |
| N-HEXANE | CYCLOHEXANE | 323,70 | 1,090 | 1,035 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | CYCLOHEXANE | 332,90 | 1,080 | 1,034 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | CYCLOHEXANE | 353,30 | 1,050 | 1,032 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | P-XYLENE | 298,15 | 1,510 | 1,356 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEXANE | P-XYLENE | 293,15 | 1,440 | 1,377 | (THOMAS et al., 1982) |
| N-HEXANE | TOLUENE | 298,15 | 1,740 | 1,416 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEXANE | TOLUENE | 293,20 | 1,800 | 1,438 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | TOLUENE | 293,20 | 1,870 | 1,438 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | TOLUENE | 303,20 | 1,770 | 1,395 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | TOLUENE | 313,20 | 1,930 | 1,358 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | TOLUENE | 293,20 | 2,100 | 1,438 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | TOLUENE | 303,20 | 1,850 | 1,395 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | TOLUENE | 313,20 | 1,620 | 1,358 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-HEXANE | TOLUENE | 293,15 | 1,740 | 1,438 | (THOMAS et al., 1982) |
| N-NONANE | 1-DECENE | 298,15 | 1,090 | 0,999 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-NONANE | 1-HEXENE | 298,15 | 1,150 | 0,987 | (CASTELLS et al., 2000) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|-----------|------------------------|--------|-------|------------|--------------------------|
| N-NONANE | 1-OCTENE | 298,15 | 1,190 | 1,001 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-NONANE | BENZENE | 298,15 | 2,370 | 1,800 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-NONANE | P-XYLENE | 298,15 | 1,660 | 1,531 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-NONANE | TOLUENE | 298,15 | 1,840 | 1,599 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-OCTANE | 1-HEXENE | 298,15 | 1,180 | 0,995 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-OCTANE | BENZENE | 298,15 | 2,310 | 1,719 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-OCTANE | BENZENE | 298,20 | 2,170 | 1,718 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-OCTANE | CYCLOHEXANE | 298,20 | 1,090 | 0,971 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-OCTANE | P-XYLENE | 298,15 | 1,550 | 1,475 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-OCTANE | P-XYLENE | 298,20 | 1,400 | 1,475 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-OCTANE | TOLUENE | 298,15 | 1,750 | 1,540 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-OCTANE | TOLUENE | 298,20 | 1,690 | 1,539 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | BENZENE | 298,15 | 2,040 | 1,473 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-PENTANE | BENZENE | 293,15 | 2,250 | 1,495 | (THOMAS et al., 1982) |
| N-PENTANE | P-XYLENE | 298,15 | 1,460 | 1,291 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-PENTANE | P-XYLENE | 293,15 | 1,480 | 1,308 | (THOMAS et al., 1982) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 298,15 | 1,680 | 1,350 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 293,20 | 1,850 | 1,367 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 293,20 | 1,830 | 1,367 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 303,20 | 1,780 | 1,334 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 313,20 | 1,950 | 1,304 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 293,20 | 1,640 | 1,367 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 303,20 | 1,610 | 1,334 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 313,20 | 1,580 | 1,304 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 293,15 | 1,800 | 1,367 | (THOMAS et al., 1982) |
| TOLUENE | 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE | 298,20 | 1,570 | 1,349 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | BENZENE | 298,20 | 0,920 | 1,024 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | CYCLOHEXANE | 298,20 | 1,570 | 1,508 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | METHYLCYCLOHEXANE | 343,20 | 1,330 | 1,273 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | METHYLCYCLOHEXANE | 353,20 | 1,300 | 1,245 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | N-DECANE | 298,20 | 1,260 | 1,338 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | N-EICOSANE | 326 | 0,890 | 1,033 | (VOUSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-EICOSANE | 347 | 0,860 | 0,979 | (VOUSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-EICOSANE | 367 | 0,850 | 0,937 | (VOUSAS; TASSIOS, 1996) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|---------|-------------------|--------|-------|------------|--------------------------|
| TOLUENE | N-HEPTANE | 298,20 | 1,510 | 1,386 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 298,15 | 0,998 | 1,210 | (DALLAS; CARR, 1994) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 298,20 | 0,960 | 1,210 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 323,20 | 0,941 | 1,120 | (SCHULT et al., 2001) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,948 | 1,091 | (SCHULT et al., 2001) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 343,20 | 0,870 | 1,064 | (SCHULT et al., 2001) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 353,20 | 0,846 | 1,041 | (SCHULT et al., 2001) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 373,20 | 0,808 | 1,000 | (SCHULT et al., 2001) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 312 | 1,050 | 1,157 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 317 | 1,040 | 1,140 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 333 | 0,900 | 1,091 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 333,20 | 0,900 | 1,091 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 393,20 | 0,810 | 0,967 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | N-HEXADECANE | 453,20 | 0,760 | 0,895 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | N-HEXANE | 298,20 | 1,640 | 1,394 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | N-HEXANE | 304,80 | 1,590 | 1,369 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | N-HEXANE | 322,80 | 1,460 | 1,310 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | N-HEXATRIACONTANE | 349 | 0,580 | 0,755 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-HEXATRIACONTANE | 353 | 0,560 | 0,747 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-HEXATRIACONTANE | 357 | 0,560 | 0,740 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-HEXATRIACONTANE | 361 | 0,560 | 0,733 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-OCTACOSANE | 353 | 0,670 | 0,842 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-OCTACOSANE | 373 | 0,670 | 0,806 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-OCTADECANE | 303 | 0,900 | 1,149 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-OCTADECANE | 313 | 0,920 | 1,113 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-OCTADECANE | 323 | 0,900 | 1,080 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-OCTADECANE | 333 | 0,890 | 1,051 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-PENTANE | 298,20 | 1,940 | 1,397 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| TOLUENE | N-TETRACOSANE | 334 | 0,810 | 0,943 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-TETRACOSANE | 344 | 0,770 | 0,919 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-TETRACOSANE | 349 | 0,760 | 0,908 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-TETRACOSANE | 353 | 0,760 | 0,899 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-TETRACOSANE | 355 | 0,760 | 0,895 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-TETRACOSANE | 357 | 0,760 | 0,891 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|------------------------|--------------------|--------|--------|------------|--------------------------|
| TOLUENE | N-TETRACOSANE | 361 | 0,760 | 0,883 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-TRIACONTANE | 349 | 0,640 | 0,824 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-TRIACONTANE | 353 | 0,640 | 0,816 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-TRIACONTANE | 357 | 0,640 | 0,808 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | N-TRIACONTANE | 361 | 0,630 | 0,801 | (VOUTSAS; TASSIOS, 1996) |
| TOLUENE | P-XYLENE | 298,20 | 0,970 | 1,012 | (LAZZARONI et al., 2005) |
| 2-METHYLPENTANE | N-PERFLUOROOCOTANE | 298,15 | 5,980 | 5,482 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2-METHYLPENTANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 6,290 | 5,682 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE | N-PERFLUROOCOTANE | 298,15 | 10,550 | 10,550 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 11,390 | 10,561 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,4-DIMETHYLPENTANE | N-PERFLUROOCOTANE | 298,15 | 7,490 | 7,633 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,4-DIMETHYLPENTANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 7,810 | 7,773 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,5-DIMETHYLHEXANE | N-PERFLUROOCOTANE | 298,15 | 11,550 | 12,187 | (CASTELLS et al., 2000) |
| 2,5-DIMETHYLHEXANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 12,020 | 12,207 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEPTANE | N-PERFLUROOCOTANE | 298,15 | 11,360 | 10,475 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEPTANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 11,850 | 10,681 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEPTANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 11,023 | 10,681 | (DUCE et al., 2002) |
| N-HEPTANE | PERFLUROHEXANE | 317,65 | 8,846 | 7,989 | (DUCE et al., 2002) |
| N-HEXANE | N-PERFLUROOCOTANE | 298,15 | 6,940 | 6,414 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEXANE | N-PERFLUROOCOTANE | 313,15 | 5,755 | 5,321 | (DUCE et al., 2002) |
| N-HEXANE | PERFLUROHEPTANE | 303,15 | 6,172 | 6,130 | (DUCE et al., 2002) |
| N-HEXANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 7,410 | 6,651 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-HEXANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 7,538 | 6,651 | (DUCE et al., 2002) |
| N-HEXANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 7,538 | 6,651 | (DUCE et al., 2002) |
| N-HEXANE | PERFLUROPENTANE | 293,15 | 8,935 | 7,201 | (DUCE et al., 2002) |
| N-NONANE | N-PERFLUROOCOTANE | 298,15 | 25,440 | 27,531 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-NONANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 27,300 | 27,169 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-OCTANE | N-PERFLUROOCOTANE | 298,15 | 17 | 17,020 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-OCTANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 18,150 | 17,069 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-OCTANE | PERFLUROHEXANE | 313,15 | 10,591 | 13,091 | (DUCE et al., 2002) |
| N-PENTANE | N-PERFLUROOCOTANE | 298,15 | 4,420 | 3,901 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-PENTANE | PERFLUROHEXANE | 298,15 | 4,600 | 4,117 | (CASTELLS et al., 2000) |
| N-PENTANE | PERFLUROHEXANE | 293,65 | 5,155 | 4,327 | (DUCE et al., 2002) |
| N-PERFLUROOCOTANE | N-HEXANE | 313,15 | 16,945 | 22,721 | (DUCE et al., 2002) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.1 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Referência |
|------------------|-----------|--------|--------|------------|---------------------|
| PERFLUOROHEPTANE | N-HEXANE | 303,15 | 16,119 | 21,053 | (DUCE et al., 2002) |
| PERFLUOROHEXANE | N-HEPTANE | 298,15 | 21,115 | 22,260 | (DUCE et al., 2002) |
| PERFLUOROHEXANE | N-HEPTANE | 317,65 | 12,807 | 15,220 | (DUCE et al., 2002) |
| PERFLUOROHEXANE | N-HEXANE | 298,15 | 15,180 | 17,101 | (DUCE et al., 2002) |
| PERFLUOROHEXANE | N-HEXANE | 298,15 | 15,180 | 17,101 | (DUCE et al., 2002) |
| PERFLUOROHEXANE | N-OCTANE | 313,15 | 18,357 | 20,056 | (DUCE et al., 2002) |
| PERFLUOROHEXANE | N-PENTANE | 293,65 | 12,807 | 13,169 | (DUCE et al., 2002) |
| PERFLUOROPENTANE | N-HEXANE | 293,15 | 11,705 | 13,554 | (DUCE et al., 2002) |

Tabela A.2: Δh^{vap} data for pure organic compounds in kJ/mol. Experimental data from (CHICKOS, 2003)

| Componente | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Componente | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp |
|------------------------|------|------|------------|------------------------|------|------|------------|
| 1-BUTENE | 259 | 23,3 | 23,0 | 1-BUTENE | 298 | 20,1 | 21,5 |
| 1-BUTENE | 357 | 22,0 | 19,5 | 1-DECENE | 298 | 50,4 | 52,2 |
| 1-DECENE | 375 | 45,1 | 45,2 | 1-DECENE | 398 | 43,8 | 43,3 |
| 1-HEPTENE | 298 | 35,7 | 36,7 | 1-HEPTENE | 310 | 35,3 | 35,9 |
| 1-HEPTENE | 342 | 33,9 | 33,9 | 1-HEXENE | 288 | 31,6 | 32,2 |
| 1-HEXENE | 298 | 30,6 | 31,6 | 1-HEXENE | 315 | 30,6 | 30,7 |
| 1-NONENE | 298 | 44,7 | 47,0 | 1-NONENE | 354 | 42,0 | 42,4 |
| 1-OCTENE | 275 | 41,2 | 43,7 | 1-OCTENE | 298 | 40,6 | 41,9 |
| 1-OCTENE | 328 | 38,6 | 39,6 | 1-OCTENE | 358 | 36,6 | 37,5 |
| 1-PENTENE | 284 | 26,2 | 27,2 | 1-PENTENE | 298 | 25,5 | 26,5 |
| 1-PENTENE | 303 | 25,2 | 26,3 | 1,2,4-TRIMETHYLBENZENE | 298 | 48,0 | 47,7 |
| 1,2,4-TRIMETHYLBENZENE | 372 | 44,4 | 44,1 | 1,3-BUTADIENE | 203 | 25,7 | 25,7 |
| 1,3-BUTADIENE | 285 | 23,0 | 22,3 | 1,3-BUTADIENE | 298 | 21,1 | 21,8 |
| 1,3-BUTADIENE | 330 | 22,4 | 20,8 | 1,3,5-TRIMETHYLBENZENE | 264 | 49,7 | 49,8 |
| 1,3,5-TRIMETHYLBENZENE | 298 | 47,6 | 47,7 | 1,3,5-TRIMETHYLBENZENE | 319 | 46,2 | 46,6 |
| 2-METHYL-2-BUTENE | 286 | 28,4 | 28,0 | 2-METHYL-2-BUTENE | 298 | 27,1 | 26,3 |
| 2-METHYLPENTANE | 298 | 29,9 | 30,9 | 2-METHYLPENTANE | 333 | 27,6 | 29,1 |
| 2-METHYLPENTANE | 353 | 26,9 | 28,2 | 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE | 298 | 34,9 | 36,3 |
| 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE | 328 | 33,4 | 35,0 | 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE | 387 | 32,2 | 32,9 |
| 2,2,4-TRIMETHYLPENTANE | 505 | 31,4 | 29,4 | 2,3-DIMETHYLBUTANE | 298 | 29,1 | 30,6 |
| 2,3-DIMETHYLBUTANE | 333 | 27,0 | 28,9 | 2,3-DIMETHYLPENTANE | 271 | 35,9 | 37,3 |

Continua na página seguinte.

Tabela A.2 – Continuação da página anterior.

| Componente | $T[K]$ | Exp. | F-SAC+Disp | Componente | $T[K]$ | Exp. | F-SAC+Disp |
|---------------------|--------|-------|------------|---------------------|--------|------|------------|
| 2,3-DIMETHYLPENTANE | 298 | 34,2 | 35,6 | 2,3-DIMETHYLPENTANE | 324 | 33,0 | 34,2 |
| BENZENE | 298 | 34,0 | 33,2 | BENZENE | 313 | 33,4 | 32,6 |
| BENZENE | 324 | 32,4 | 32,2 | BENZENE | 350 | 31,0 | 31,2 |
| CYCLOHEXANE | 298 | 33,5 | 33,0 | CYCLOHEXANE | 313 | 32,9 | 32,2 |
| CYCLOHEXANE | 333 | 31,2 | 31,1 | CYCLOHEXANE | 348 | 30,4 | 30,3 |
| CYCLOPENTANE | 298 | 29,2 | 26,9 | CYCLOPENTANE | 323 | 27,4 | 26,6 |
| CYCLOPENTENE | 299 | 24,8 | 24,1 | ETHYLBENZENE | 298 | 42,3 | 42,7 |
| ETHYLBENZENE | 328 | 40,5 | 41,2 | ETHYLBENZENE | 424 | 37,0 | 37,0 |
| ETHYLCYCLOHEXANE | 298 | 39,2 | 41,4 | ETHYLCYCLOHEXANE | 328 | 38,9 | 38,9 |
| ETHYLCYCLOPENTANE | 298 | 36,5 | 35,6 | ETHYLCYCLOPENTANE | 317 | 35,7 | 34,8 |
| ETHYLCYCLOPENTANE | 343 | 33,9 | 33,7 | M-XYLENE | 298 | 42,7 | 42,7 |
| M-XYLENE | 346 | 40,4 | 40,5 | M-XYLENE | 476 | 36,4 | 36,1 |
| METHYLCYCLOHEXANE | 298 | 35,1 | 36,3 | METHYLCYCLOHEXANE | 333 | 33,5 | 33,8 |
| METHYLCYCLOHEXANE | 353 | 32,5 | 32,6 | METHYLCYCLOHEXANE | 433 | 26,9 | 28,1 |
| METHYLCYCLOPENTANE | 298 | 31,6 | 30,4 | METHYLCYCLOPENTANE | 326 | 30,2 | 29,5 |
| METHYLCYCLOPENTANE | 345 | 29,1 | 28,9 | N-BUTANE | 258 | 23,9 | 22,7 |
| N-BUTANE | 298 | 22,4 | 21,1 | N-BUTANE | 308 | 22,9 | 20,7 |
| N-DECANE | 298 | 51,5 | 51,9 | N-DECANE | 352 | 46,6 | 46,8 |
| N-DECANE | 424 | 42,5 | 40,9 | N-DECANE | 539 | 38,6 | 33,5 |
| N-DODECANE | 298 | 62,1 | 62,2 | N-DODECANE | 313 | 61,1 | 60,4 |
| N-DODECANE | 344 | 57,4 | 56,9 | N-DODECANE | 415 | 51,6 | 49,7 |
| N-EICOSANE | 298 | 102,6 | 103,7 | N-EICOSANE | 359 | 93,3 | 91,9 |
| N-EICOSANE | 448 | 78,0 | 77,4 | N-HEPTANE | 298 | 36,6 | 36,4 |
| N-HEPTANE | 313 | 35,6 | 35,4 | N-HEPTANE | 353 | 33,1 | 32,8 |
| N-HEPTANE | 371 | 32,0 | 31,8 | N-HEXADECANE | 298 | 81,4 | 82,9 |
| N-HEXADECANE | 338 | 74,9 | 76,7 | N-HEXADECANE | 373 | 64,9 | 71,6 |
| N-HEXADECANE | 520 | 59,8 | 54,4 | N-HEXANE | 298 | 31,5 | 31,3 |
| N-HEXANE | 353 | 28,2 | 28,3 | N-HEXANE | 309 | 30,9 | 30,6 |
| N-HEXANE | 423 | 22,5 | 25,0 | N-NONANE | 298 | 46,6 | 46,7 |
| N-NONANE | 328 | 44,3 | 44,1 | N-NONANE | 358 | 42,1 | 41,7 |
| N-OCTADECANE | 298 | 91,8 | 93,3 | N-OCTADECANE | 333 | 84,3 | 87,1 |
| N-OCTADECANE | 363 | 71,1 | 82,1 | N-OCTADECANE | 383 | 69,8 | 79,0 |
| N-OCTANE | 282 | 43,0 | 42,9 | N-OCTANE | 298 | 41,5 | 41,6 |
| N-OCTANE | 353 | 37,8 | 37,4 | N-OCTANE | 443 | 35,5 | 31,8 |
| N-PENTANE | 238 | 29,8 | 29,4 | N-PENTANE | 298 | 26,6 | 26,2 |
| N-PENTANE | 310 | 25,5 | 25,6 | N-PENTANE | 430 | 15,1 | 20,8 |
| N-TETRADECANE | 298 | 71,4 | 72,6 | N-TETRADECANE | 328 | 68,9 | 68,4 |
| N-TETRADECANE | 359 | 65,7 | 64,4 | N-TRIDECANE | 298 | 66,5 | 67,4 |
| N-TRIDECANE | 314 | 64,9 | 65,3 | N-TRIDECANE | 344 | 62,4 | 61,6 |
| N-UNDECANE | 298 | 56,6 | 57,1 | N-UNDECANE | 324 | 54,5 | 54,2 |
| N-UNDECANE | 393 | 49,1 | 47,6 | O-XYLENE | 298 | 42,9 | 42,7 |

Continua na página seguinte.

Tabela A.2 – Continuação da página anterior.

| Componente | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp | Componente | T[K] | Exp. | F-SAC+Disp |
|------------------------------|------|------|------------|------------------------------|------|------|------------|
| O-XYLENE | 348 | 41,1 | 40,4 | P-XYLENE | 298 | 42,3 | 42,7 |
| P-XYLENE | 353 | 40,3 | 40,2 | P-XYLENE | 475 | 36,1 | 36,1 |
| PROPANE | 216 | 20,0 | 18,7 | PROPANE | 233 | 19,5 | 18,1 |
| PROPANE | 293 | 18,8 | 16,2 | PROPYLENE | 146 | 22,2 | 21,7 |
| PROPYLENE | 227 | 19,2 | 18,6 | PROPYLENE | 285 | 18,5 | 16,8 |
| STYRENE | 298 | 43,2 | 43,0 | STYRENE | 319 | 42,5 | 41,9 |
| STYRENE | 348 | 40,2 | 40,5 | TOLUENE | 284 | 38,9 | 38,5 |
| TOLUENE | 298 | 38,0 | 37,8 | TOLUENE | 333 | 35,4 | 36,4 |
| TOLUENE | 380 | 33,5 | 34,6 | PERFLUOROPROPANE | 222 | 21,6 | 20,2 |
| PERFLUOROPROPANE | 244 | 20,9 | 20,0 | PERFLUOROBUTANE | 287 | 24,2 | 23,8 |
| PERFLUOROBUTANE | 258 | 24,2 | 24,3 | PERFLUOROBUTANE | 293 | 21,0 | 23,8 |
| PERFLUOROBUTANE | 333 | 17,1 | 23,2 | PERFLUOROBUTANE | 247 | 25,8 | 24,4 |
| PERFLUOROPENTANE | 298 | 26,6 | 27,9 | PERFLUOROPENTANE | 236 | 31,1 | 29,2 |
| PERFLUOROPENTANE | 298 | 27,5 | 27,9 | PERFLUOROHEXANE | 298 | 32,4 | 32,1 |
| PERFLUOROHEXANE | 276 | 34,4 | 32,7 | PERFLUOROHEXANE | 316 | 31,5 | 31,7 |
| PERFLUORO-2-METHYLPENTANE | 298 | 31,4 | 32,3 | PERFLUORO-2-METHYLPENTANE | 268 | 34,5 | 32,9 |
| PERFLUORO-2-METHYLPENTANE | 292 | 32,5 | 32,4 | PERFLUORO-3-METHYLPENTANE | 297 | 30,8 | 32,3 |
| PERFLUORO-2,3-DIMETHYLBUTANE | 298 | 31,6 | 36,8 | PERFLUORO-2,3-DIMETHYLBUTANE | 277 | 33,0 | 37,2 |
| PERFLUROHEPTANE | 378 | 32,6 | 34,3 | PERFLUROHEPTANE | 298 | 36,3 | 36,4 |
| PERFLUROHEPTANE | 324 | 34,9 | 35,6 | PERFLUROHEPTANE | 268 | 37,7 | 37,3 |
| N-PERFLUROOCTANE | 452 | 32,0 | 36,3 | N-PERFLUROOCTANE | 298 | 41,2 | 40,6 |
| N-PERFLUROOCTANE | 325 | 39,5 | 39,7 | PERFLURONONANE | 402 | 32,8 | 41,3 |
| PERFLURODECANE | 420 | 34,0 | 44,5 | | | | |

Tabela A.3: Dados de equilíbrio líquido–vapor utilizados na verificação dos parâmetros do modelo F–SAC+Disp

| Sistema | | ΔP | Δy | Referência |
|-----------------------|--------------|------------|------------|---------------------------|
| 1-HEXENE | N-HEXANE | 0,0053 | 0,0029 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| 1-HEXENE | N-HEXANE | 0,0053 | 0,0029 | (LOZANO et al., 1997) |
| 2,2,3-TRIMETHYLBUTANE | CYCLOHEXANE | 0,0069 | 0,0099 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| BENZENE | CYCLOHEXANE | 0,0033 | 0,0008 | (LOZANO et al., 1995) |
| BENZENE | CYCLOHEXENE | 0,0255 | 0,0146 | (MORISUE et al., 1973) |
| BENZENE | CYCLOHEXENE | 0,0395 | 0,0155 | (MORISUE et al., 1973) |
| BENZENE | CYCLOHEXENE | 0,0395 | 0,0155 | (MORISUE et al., 1973) |
| BENZENE | CYCLOHEXENE | 0,0255 | 0,0146 | (MORISUE et al., 1973) |
| BENZENE | N-DECANE | 0,0066 | 0,0007 | (GÓRAL, 1994) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 0,0297 | 0,0082 | (GÓRAL, 1994) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 0,0323 | 0,0101 | (LOZANO et al., 1997) |
| BENZENE | N-HEPTANE | 0,0272 | 0,0077 | (LOZANO et al., 1997) |
| BENZENE | N-HEXANE | 0,0358 | 0,0142 | (GÓRAL, 1994) |
| BENZENE | N-OCTANE | 0,0201 | 0,0034 | (GÓRAL, 1994) |
| BENZENE | TOLUENE | 0,0300 | 1,6370 | (KLARA et al., 1987) |
| BENZENE | TOLUENE | 0,0346 | 1,6005 | (KLARA et al., 1987) |
| CYCLOHEPTANE | CYCLOHEXANE | 0,0495 | 1,1984 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| CYCLOHEPTANE | CYCLOPENTANE | 0,0251 | 1,1640 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| CYCLOHEXANE | 1-OCTENE | 0,0075 | 0,0026 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| CYCLOHEXANE | N-HEPTANE | 0,0129 | 0,0042 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| CYCLOHEXANE | N-HEPTANE | 0,0100 | 0,0034 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| CYCLOHEXANE | TOLUENE | 0,0049 | 0,0012 | (GAUBE, 1996) |
| CYCLOOCTANE | CYCLOHEPTANE | 0,1126 | 1,3730 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| ETHYLBENZENE | CYCLOOCTANE | 0,0041 | 0,0026 | (TEODORESCU et al., 1996) |
| ETHYLBENZENE | CYCLOOCTANE | 0,0023 | 0,0023 | (TEODORESCU et al., 1996) |
| ETHYLBENZENE | CYCLOOCTANE | 0,0026 | 0,0020 | (TEODORESCU et al., 1996) |
| ETHYLBENZENE | N-DECANE | 0,0150 | 0,0031 | (GÓRAL, 1994) |
| ETHYLBENZENE | N-HEPTANE | 0,0313 | 0,0110 | (GÓRAL, 1994) |
| ETHYLBENZENE | N-HEXANE | 0,0425 | 0,0102 | (GÓRAL, 1994) |
| ETHYLBENZENE | N-OCTANE | 0,0106 | 0,0051 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| ETHYLBENZENE | TOLUENE | 0,0025 | 1,4003 | (WIŚNIEWSKA, 1987) |
| N-HEPTANE | CYCLOHEXANE | 0,0036 | 0,0018 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| N-HEXANE | BENZENE | 0,0373 | 0,0156 | (MURRAY; MARTIN, 1975) |
| N-HEXANE | BENZENE | 0,0353 | 0,0143 | (MURRAY; MARTIN, 1975) |
| N-HEXANE | BENZENE | 0,0346 | 0,0156 | (LI et al., 1972) |
| N-HEXANE | BENZENE | 0,0327 | 0,0188 | (LI et al., 1972) |
| N-HEXANE | BENZENE | 0,0303 | 0,0124 | (LI et al., 1972) |
| N-HEXANE | BENZENE | 0,0272 | 0,0112 | (LI et al., 1972) |
| N-PENTANE | N-HEXANE | 0,0338 | 0,0072 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| N-PENTANE | N-HEXANE | 0,0271 | 0,0070 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| N-PENTANE | N-HEXANE | 0,0363 | 0,0091 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| N-PENTANE | N-HEXANE | 0,0338 | 0,0072 | (RICE; EL-NIKHELLI, 1995) |
| N-PENTANE | N-HEXANE | 0,0271 | 0,0070 | (RICE; EL-NIKHELLI, 1995) |
| N-PENTANE | N-HEXANE | 0,0363 | 0,0091 | (RICE; EL-NIKHELLI, 1995) |
| N-PENTANE | N-OCTANE | 0,0385 | 0,0052 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| N-PENTANE | N-OCTANE | 0,0340 | 0,0044 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| N-PENTANE | N-OCTANE | 0,0228 | 0,0016 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 0,0538 | 0,0060 | (LI et al., 1972) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.3 – Continuação da página anterior.

| Sistema | | ΔP | Δy | Referência |
|------------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| N-PENTANE | TOLUENE | 0,0497 | 0,0059 | (LI et al., 1972) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 0,0471 | 0,0060 | (LI et al., 1972) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 0,0435 | 0,0061 | (LI et al., 1972) |
| N-PENTANE | TOLUENE | 0,0400 | 0,0061 | (LI et al., 1972) |
| P-XYLENE | N-DECANE | 0,0177 | 0,0062 | (GÓRAL, 1994) |
| P-XYLENE | N-HEPTANE | 0,0069 | 0,0023 | (GÓRAL, 1994) |
| P-XYLENE | N-HEXANE | 0,0189 | 0,0035 | (GÓRAL, 1994) |
| PERFLUOROHEXANE | N-HEXANE | 0,0158 | 0,0201 | (DUNLAP et al., 1959) |
| PERFLUOROHEXANE | N-HEXANE | 0,0250 | 0,0106 | (DUNLAP et al., 1959) |
| PERFLUOROHEXANE | N-HEXANE | 0,0158 | 0,0124 | (DUNLAP et al., 1959) |
| PERFLUOROPENTANE | N-PENTANE | 0,0369 | 0,0084 | (SIMONS; DUNLAP, 1950) |
| PERFLUOROPENTANE | N-PENTANE | 0,0305 | 0,0110 | (SIMONS; DUNLAP, 1950) |
| PERFLUOROPENTANE | N-PENTANE | 0,0321 | 0,0112 | (SIMONS; DUNLAP, 1950) |
| PERFLUOROPENTANE | N-PENTANE | 0,0302 | 0,0121 | (SIMONS; DUNLAP, 1950) |
| TOLUENE | M-XYLENE | 0,0058 | 0,0056 | (WILLMAN; TEJA, 1985) |
| TOLUENE | M-XYLENE | 0,0064 | 0,0063 | (WILLMAN; TEJA, 1985) |
| TOLUENE | M-XYLENE | 0,0222 | 0,0076 | (WILLMAN; TEJA, 1985) |
| TOLUENE | N-DECANE | 0,0076 | 0,0021 | (GÓRAL, 1994) |
| TOLUENE | N-DECANE | 0,0327 | 0,0086 | (WILLMAN; TEJA, 1985) |
| TOLUENE | N-DECANE | 0,0193 | 0,0057 | (WILLMAN; TEJA, 1985) |
| TOLUENE | N-HEPTANE | 0,0190 | 0,0074 | (GÓRAL, 1994) |
| TOLUENE | N-HEPTANE | 0,0199 | 0,0066 | (ASHCROFT et al., 1979) |
| TOLUENE | N-HEPTANE | 0,0115 | 0,0050 | (ASHCROFT et al., 1979) |
| TOLUENE | N-HEPTANE | 0,0148 | 0,0051 | (ASHCROFT et al., 1979) |
| TOLUENE | N-HEXANE | 0,0270 | 0,0078 | (GÓRAL, 1994) |
| TOLUENE | N-OCTANE | 0,0092 | 0,0028 | (GÓRAL, 1994) |
| N-BUTANE | N-DECANE | 0,0460 | 0,0126 | (REAMER; SAGE, 1964) |
| N-BUTANE | N-DECANE | 0,0126 | 0,0006 | (REAMER; SAGE, 1964) |
| N-BUTANE | N-DECANE | 0,0007 | 0,0000 | (REAMER; SAGE, 1964) |
| N-BUTANE | N-DECANE | 0,0235 | 0,0035 | (REAMER; SAGE, 1964) |
| N-PENTANE | PROPANE | 0,0462 | 0,0150 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| N-PENTANE | PROPANE | 0,0417 | 0,0124 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| N-PENTANE | PROPANE | 0,0423 | 0,0244 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| N-PENTANE | PROPANE | 0,0200 | 0,0177 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| PROPANE | M-XYLENE | 0,1099 | 0,0098 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| PROPANE | M-XYLENE | 0,0495 | 1,9987 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| PROPANE | M-XYLENE | 0,1340 | 0,0323 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| PROPANE | N-DECANE | 0,1115 | 0,0196 | (REAMER; SAGE, 1966) |
| PROPANE | N-DECANE | 0,0398 | 0,0009 | (REAMER; SAGE, 1966) |
| PROPANE | N-DECANE | 0,0368 | 0,0006 | (REAMER; SAGE, 1966) |
| PROPANE | N-DECANE | 0,0744 | 0,0049 | (REAMER; SAGE, 1966) |
| PROPANE | N-DECANE | 0,0501 | 0,0024 | (REAMER; SAGE, 1966) |
| PROPANE | N-DECANE | 0,0838 | 0,0149 | (REAMER; SAGE, 1966) |
| PROPANE | N-DECANE | 0,0016 | 0,0001 | (REAMER; SAGE, 1966) |
| PROPANE | N-EICOSANE | 0,1502 | 2,0000 | (GREGOROWICZ et al., 1992) |
| PROPANE | N-EICOSANE | 0,1577 | 2,0000 | (GREGOROWICZ et al., 1992) |
| PROPANE | N-EICOSANE | 0,1206 | 2,0000 | (GREGOROWICZ et al., 1992) |
| PROPANE | N-EICOSANE | 0,0934 | 2,0000 | (GREGOROWICZ et al., 1992) |
| PROPANE | N-EICOSANE | 0,0698 | 2,0000 | (GREGOROWICZ et al., 1992) |
| PROPANE | N-EICOSANE | 0,0368 | 2,0000 | (GREGOROWICZ et al., 1992) |
| PROPANE | N-EICOSANE | 0,0143 | 2,0000 | (GREGOROWICZ et al., 1992) |

Continua na página seguinte.

Tabela A.3 – *Continuação da página anterior.*

| Sistema | | ΔP | Δy | Referência |
|---------|----------|------------|------------|--------------------|
| PROPANE | N-NONANE | 0,0144 | 0,0012 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| PROPANE | TOLUENE | 0,0584 | 1,9962 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| PROPANE | TOLUENE | 0,1089 | 0,0108 | (CHERIC.ORG, 2016) |
| PROPANE | TOLUENE | 0,1192 | 0,0284 | (CHERIC.ORG, 2016) |